

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-235825

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

---

(51)Int.Cl.

G03C 1/28  
C07C321/28  
C07C323/32  
C07C391/02  
C07C395/00  
C07D339/00  
C07D339/04  
C07D339/08  
C07D343/00  
C07D345/00  
C07D409/12  
C07D409/14  
C07D417/14  
C07D487/04  
C07D495/04  
C07D517/08  
G03C 1/09  
G03C 1/12  
G03C 1/498

---

(21)Application number : 2000-047160

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 24.02.2000

(72)Inventor : OSHIYAMA TOMOHIRO  
KAGAWA NOBUAKI  
IKEMIZU MASARU

---

(54) SILVER HALIDE EMULSION, SILVER HALIDE PHOTOSENSITIVE MATERIAL, HEAT DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide emulsion having high sensitivity in the visible to ultrared region and less liable to a change of its sensitivity due to a change in exposure conditions and a photographic sensitive material.

SOLUTION: The silver halide emulsion contains a compound capable of forming a divalent cation when oxidized. In particular, enthalpy difference ( $\Delta\Delta H$ ) (value calculated by a semiempirical molecular orbital method using AM1 Hamiltonian) produced between the divalent cation formed by oxidation and its neutral state is  $>1,700$  to  $<2,000$  kJ/mol.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-235825

(P2001-235825A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 C 1/28		G 0 3 C 1/28	2 H 0 2 3
C 0 7 C 321/28		C 0 7 C 321/28	2 H 1 2 3
323/32		323/32	4 C 0 2 3
391/02		391/02	4 C 0 5 0
395/00		395/00	4 C 0 6 3
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 49 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-47160 (P2000-47160)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 押山 智寛

東京都日野市さくら町1コニカ株式会社内

(72) 発明者 香川 宣明

東京都日野市さくら町1コニカ株式会社内

(72) 発明者 池水 大

東京都日野市さくら町1コニカ株式会社内

(74) 代理人 100094710

弁理士 岩間 芳雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀感光材料、熱現像感光材料及び化合物

(57) 【要約】

【課題】 可視域～赤外域に高い感度を有し、露光条件の変動による感度変化が小さいハロゲン化銀乳剤及び写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物、特に、酸化により生成する2価のカチオンとその中性状態の生成エンタルピー差 ( $\Delta \Delta H$ ) (AM1ハミルトニアンを用いた半経験的分子軌道法で計算される値) が  $1700 \text{ kJ/mol} < \Delta \Delta H < 2000 \text{ kJ/mol}$  である酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物を含有するハロゲン化銀乳剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物が、酸化により生成する2価のカチオンとその中性状態の生成エンタルピー差 ( $\Delta\Delta H$ ) が  $1700\text{ kJ/mol} < \Delta\Delta H < 2000\text{ kJ/mol}$  である化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。ここで、 $\Delta\Delta H$ は、AM1ハミルトニアンを用いた半経験的分子軌道法で計算される値である。

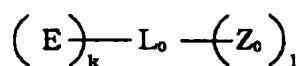
【請求項3】 ハロゲン化銀への吸着基を有し、かつ、酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物。

【請求項4】 請求項3に記載の化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 下記一般式〔1〕で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【化1】

一般式〔1〕

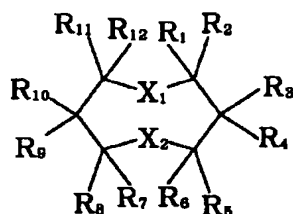


〔式中、Eはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基を表し、 $L_o$ はEと $Z_o$ との直接的結合または連結基を介する間接的結合を表し、 $Z_o$ は酸化により2電子酸化体構造を形成する基を表す。kは1～3の整数であり、1は1～2の整数を表す。〕

【請求項6】 下記一般式〔2〕で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【化2】

一般式〔2〕

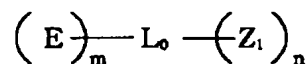


〔式中、 $X_1$ 及び $X_2$ は各タイオウ原子、セレン原子又はテルル原子を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、各々水素原子、脂肪族基、芳香族基、または、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$ 間で環を形成する非金属原子群、或いは、 $R_1$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_2$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_3$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_4$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_5$ と $R_7$ 又は $R_8$ 、 $R_6$ と $R_7$ 又は $R_8$ 、 $R_7$ と $R_9$ 又は $R_{10}$ 、 $R_8$ と $R_9$ 又は $R_{10}$ 、 $R_9$ と $R_{11}$ 又は $R_{12}$ 、 $R_{10}$ と $R_{11}$ 又は $R_{12}$ 、 $R_1$ と $R_{11}$ 又は $R_{12}$ 、 $R_2$ と $R_{11}$ 又は $R_{12}$ 間で縮合環を形成する非金属原子群を表す。また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 間で形成される縮合環が不飽和環である場合は、縮合環を形成している部位の結合炭素原子は二重結合を形成してもよい。〕

【請求項7】 下記一般式〔3〕で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【化3】

一般式〔3〕



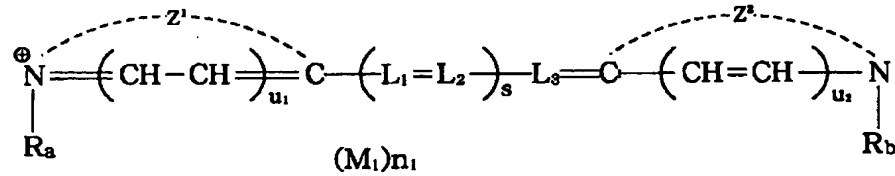
〔式中、Eはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基を表し、 $L_o$ はEと $Z_1$ との直接的結合または連結基を介する間接的結合を表し、 $Z_1$ は請求項2に記載の一般式

〔2〕で表される化合物の残基を表す。mは1～3の整数を表し、nは1～2の整数を表す。〕

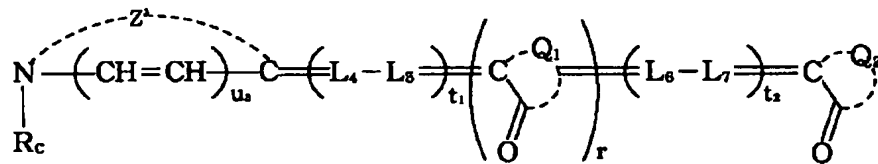
【請求項8】 下記一般式〔S-1〕、〔S-2〕又は〔S-3〕で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1、2、4、5、6または7に記載のハロゲン化銀乳剤。

【化4】

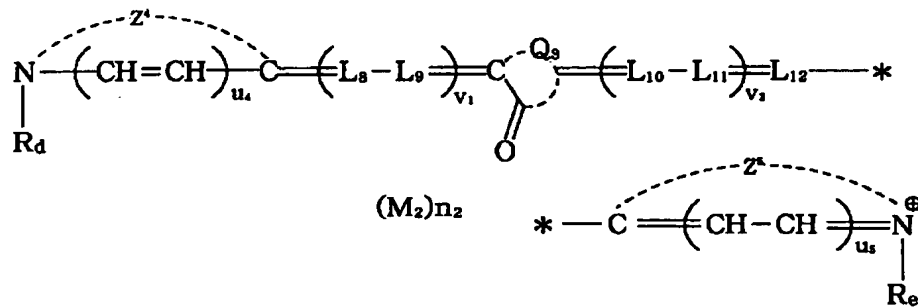
## 一般式(S-1)



## 一般式(S-2)



## 一般式(S-3)



[式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>、Z<sup>5</sup>は各々5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>は各々酸性核を形成する原子群を表す。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>は各々脂肪族基を表す。M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>は各々電荷中和対イオンを表し、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>は各々分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>、L<sub>10</sub>、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>は各々メチン基または置換メチン基を表す。また、L<sub>1</sub>~L<sub>12</sub>は他のL<sub>1</sub>~L<sub>12</sub>と環を形成するものであっても、或いは、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>、Z<sup>5</sup>で形成される5員または6員の含窒素複素環の1部と結合して縮合環を形成するものであってもよい。u<sub>1</sub>、u<sub>2</sub>、u<sub>3</sub>、u<sub>4</sub>、u<sub>5</sub>は各々0または1の整数を表す。sは0、1、2、3または4の整数を表す。rは0または1の整数を表す。t<sub>1</sub>は0、1、2、3または4の整数を表し、t<sub>2</sub>は0、1、2または3の整数を表す。ただし、rが0であるとき、(t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)は0<(t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)≤6の整数を表す。v<sub>1</sub>、v<sub>2</sub>は各々0、1または2の整数を表す。]

【請求項9】支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料におい

て、感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、請求項1、2、4、5、6、7または8に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀感光材料。

【請求項10】支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料において、感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、請求項1、2、4、5、6、7または8に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項11】支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子あるいは感光性ハロゲン化銀形成成分、還元剤を有することを特徴とする請求項10に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀感光材料に関し、詳しくは、高い感度を有し、かつ、カブリが低く、露光条件の変動による感度変化が小さいハロゲン化銀乳剤及び該ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料及び熱現像感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、ハロゲン化銀材料の分光感度をさらに高めるために多くの試みがなされている。1つの方法は、乳剤に添加する分光増感剤の量を多くすることによって分光増感剤によって獲得される光量を増加することである。しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着以上の増感色素を吸着させるのは困難である。

【0003】現在までに色素吸着量を高めて光吸収量を向上させる試みがなされたが、いずれも高感度化効果が十分ではなく、固有減感の増大・現像抑制なども問題であった。ある種の増感色素において見られる分光感度が、それ自体は分光増感効果を示さない第二の通常無色の有機化合物と組み合わせることによって、劇的に高まることも知られている。これは強色増感効果として知られている。

【0004】分光感度を高めるとして一般的に知られている化合物の例には、米国特許第2,937,089号明細書及び同第3,706,567号明細書に記載されているスルホン酸誘導体、米国特許第2,875,058号明細書及び同第3,695,888号明細書に記載されているトリアジン化合物、米国特許第3,457,078号明細書に記載されているメルカプト化合物、米国特許第3,458,318号明細書に記載されているチオ尿素化合物、米国特許第3,615,632号明細書に記載されているピリミジン誘導体、米国特許第5,192,654号明細書に記載されているジヒドロピリジン化合物、米国特許第5,306,612号明細書に記載されているアミノチアトリアゾール類並びに米国特許第2,419,975号明細書、同第5,459,052号明細書、同第4,971,890号明細書及び欧州特許出願第554,856号A1公報に記載されているヒドラジン類が挙げられる。

【0005】しかしながら、これらの化合物を用いて得られる感度増加は、一般的に小さく、これらの化合物の多くは、乳剤の安定性を低下させるか、カブリを増加させるという望ましくない影響を与えるという欠点を有している。

【0006】ハロゲン化銀材料の分光感度を高めるために、種々の電子供与化合物も用いられている。米国特許第3,695,588号明細書には、電子供与アスコルビン酸を特定のトリカルボシアニン色素と組み合わせ、赤外領域の感受性を高めることができることが記載されている。さらに、特定のシアニン及びメロシアニン色素と組み合わせる分光感度を改善するアスコルビン酸の使用については、米国特許第3,809,561号明細書、英国特許第1,255,084号明細書及び同第1,064,193号明細書にも記載されている。また、米国特許第4,897,343号明細書には、アスコルビン酸、金属亜硫酸塩化合物及び分光増感色素を組

み合わせて用いて、色素減感を少なくさせることが記載されている。

【0007】増感色素に共有結合した電子供与化合物もしくはハロゲン化銀吸着基も強色増感剤として用いられている。米国特許第5,436,121号明細書及び同第5,478,719号明細書には、モノメチン色素に結合した電子供与スチリル塩基を有する化合物を用いる感度改善が記載されている。

【0008】フェノチアジン、フェノキサジン、カルバゾール、ジベンゾフェノチアジン、フェロセン、トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウムから誘導される電子供与基もしくはハロゲン化銀吸着基に結合したトリアリールアミン骨格を有する化合物の場合の分光感度改善も、米国特許第4,607,006号明細書に記載されている。しかし、これらの化合物の多くは、それ自体ハロゲン化銀増感効果を持たず、増感色素と組み合わせる用いてマイナス青感度改善を提供するだけである。

【0009】特開平9-211769号公報、同9-211774号公報、特開平10-62892号公報、特開平11-72862号公報、同11-95355号公報、同11-102044号公報には、はじめて、それ自身ハロゲン化銀の増感効果を持ち、さらに増感色素との併用においても色素減感が少ないという電子供与体が開示されている。

【0010】しかしながら、これらの化合物は、カブリを上昇させながら増感効果を提供するものであり、しかも、増感色素の併用の仕方によっては全く増感効果を示さず、カブリのみを与えてしまう。特開平11-212208号公報、特開平11-190889号公報には、正孔捕獲剤により1電子酸化体を形成させ、高感度化を実現することが記載されているがこの技術でも実質的にはまだ不十分であった。

【0011】熱現像系での強色増感剤としては、特開平2-4241号公報には、アミノポリカルボン酸誘導体が、特開平4-182639号、同5-341432号公報には、複素芳香族メルカプト化合物または複素芳香族ジスルフィド化合物が開示されているが、アミノポリカルボン酸誘導体は、強色増感効果が弱く低感度であり、また、複素芳香族メルカプト化合物や複素芳香族ジスルフィド化合物では、未使用のまま高温条件下で保存すると感度が低下するといった問題があった。

【0012】これら保存性能を向上させた技術として、特開平7-146527号公報に記載の環状カルボニル化合物や特開平10-90823号、同10-90824号公報に記載のカルバゾール類や含窒素ヘテロ環化合物、特開平10-90825号公報、同10-319534号公報、同11-4489号公報に記載の特定構造のジスルフィド化合物が提案されているが、未だ満足されず、更なる改良が求められていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、可視域～赤外域に高い感度を有し、露光条件の変動による感度変化が小さいハロゲン化銀乳剤及び感光材料を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は下記手段によって達成された。

(1) 酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

(2) 酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物が、酸化により生成する2価のカチオンとその中性状態の生成エンタルピー差 ( $\Delta \Delta H$ ) が  $1700 \text{ kJ/mol} < \Delta \Delta H < 2000 \text{ kJ/mol}$  である化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。ここで、 $\Delta \Delta H$ は、AM1ハミルトニアンを用いた半経験的分子軌道法で計算される値である。

(3) ハロゲン化銀への吸着基を有し、かつ、酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物。

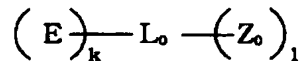
(4) 上記(3)に記載の化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

(5) 下記一般式[1]で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

#### 【0015】

##### 【化5】

##### 一般式 [1]



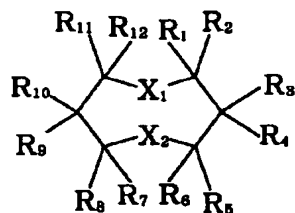
[式中、Eはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基を表し、 $\text{L}_0$ はEと $\text{Z}_0$ との直接的結合または連結基を介する間接的結合を表し、 $\text{Z}_0$ は酸化により2電子酸化体構造を形成する基を表す。kは1～3の整数であり、1は1～2の整数を表す。]

(6) 下記一般式[2]で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

#### 【0016】

##### 【化6】

##### 一般式 [2]



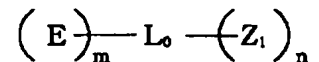
[式中、 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ は各タイオウ原子、セレン原子又はテルル原子を表す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ は、各々水素原子、脂肪族基、芳香族基、または、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ と $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ と $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ と $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ と $\text{R}_{12}$ 間で環を形成する非金属原子群、或いは、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_3$ 又は $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_2$ と $\text{R}_5$ 又は $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_5$ 又は $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_4$ と $\text{R}_5$ 又は $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_5$ と $\text{R}_7$ 又は $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_6$ と $\text{R}_7$ 又は $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_7$ と $\text{R}_9$ 又は $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_8$ と $\text{R}_9$ 又は $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_9$ と $\text{R}_{11}$ 又は $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{10}$ と $\text{R}_{11}$ 又は $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_{11}$ 又は $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_2$ と $\text{R}_{11}$ 又は $\text{R}_{12}$ 間で縮合環を形成する非金属原子群を表す。また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 間で形成される縮合環が不飽和環である場合は、縮合環を形成している部位の結合炭素原子は二重結合を形成してもよい。]

(7) 下記一般式[3]で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

#### 【0017】

##### 【化7】

##### 一般式 [3]



[式中、Eはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基を表し、 $\text{L}_0$ はEと $\text{Z}_0$ との直接的結合または連結基を介する間接的結合を表し、 $\text{Z}_1$ は上記(2)に記載の一般式

[2]で表される化合物の残基を表す。mは1～3の整数を表し、nは1～2の整数を表す。]

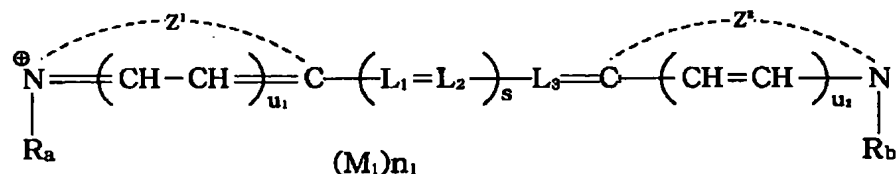
(8) 下記一般式[S-1]、[S-2]又は[S-3]で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする上記(1)、(2)、(4)、(5)、

(6)または(7)に記載のハロゲン化銀乳剤。

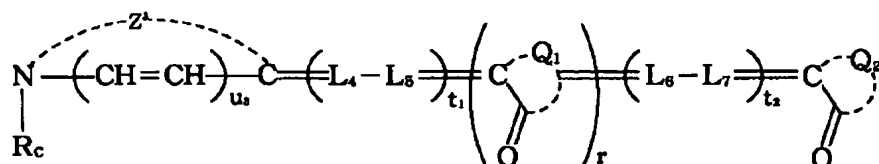
#### 【0018】

##### 【化8】

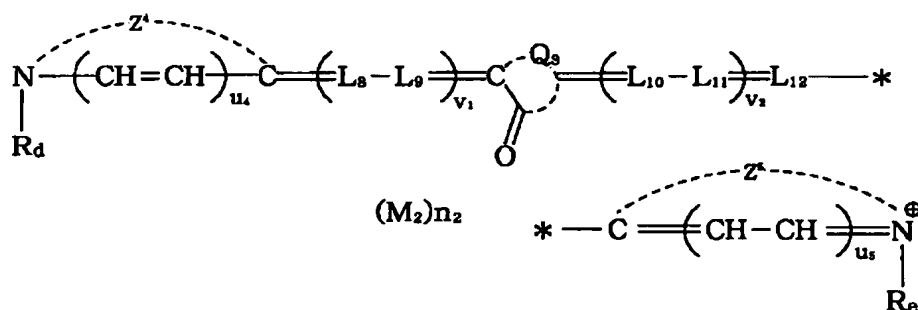
一般式(S-1)



一般式(S-2)



一般式(S-3)



[式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>、Z<sup>5</sup> は各々5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>は各々酸性核を形成する原子群を表す。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>は各々脂肪族基を表す。M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> は各々電荷中和対イオンを表し、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> は各々分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>、L<sub>10</sub>、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub> は各々メチン基または置換メチン基を表す。また、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>、L<sub>10</sub>、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub> は他のL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub>、L<sub>10</sub>、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub> と環を形成するものであっても、或いは、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>、Z<sup>5</sup> で形成される5員または6員の含窒素複素環の1部と結合して縮合環を形成するものであってもよい。u<sub>1</sub>、u<sub>2</sub>、u<sub>3</sub>、u<sub>4</sub>、u<sub>5</sub> は各々0または1の整数を表す。sは0、1、2、3または4の整数を表す。rは0または1の整数を表す。t<sub>1</sub>は0、1、2、3または4の整数を表し、t<sub>2</sub>は0、1、2または3の整数を表す。ただし、rが0であるとき、(t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)は0<(t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)≤6の整数を表す。v<sub>1</sub>、v<sub>2</sub> は各々0、1または2の整数を表す。]

(9) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料において、感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、上記(1)、(2)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀感光材料。

(10) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料において、感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、上記

(1)、(2)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(11) 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子あるいは感光性ハロゲン化銀形成成分、還元剤を有することを特徴とする上記(10)に記載の熱現像感光材料。

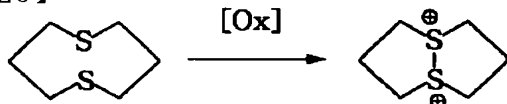
【0019】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のハロゲン化銀乳剤に含有される酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物について説明する。本発明のハロゲン化銀乳剤に含有される酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物とは、酸化によって、例えば、

11

下記の反応機構により2価のカチオンを形成する化合物をいう。

【0020】

【化9】



上記酸化により2価のカチオンを形成する化合物としては、酸化により生成する2価のカチオンとその中性状態の生成エンタルピー差 ( $\Delta \Delta H$ ) が  $1700 \text{ kJ/mol}$  を越え、 $2000 \text{ kJ/mol}$  未満である化合物が好ましく、さらに、 $1900 \text{ kJ/mol}$  を越え、 $2000 \text{ kJ/mol}$  未満であることが好ましい。 $\Delta \Delta H$  は、AM1ハミルトニアンを用いた半経験的分子軌道法で計算される値である。

【0021】AM1ハミルトニアンとは、半経験的分子軌道法で用いられるNDDO近似の1つであり、J. J. P. スチュワートが1985年にジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティーの第107巻、3902ページに発表してから広く使われている近似法である。

【0022】 $\Delta \Delta H$ を計算する代表的なソフトウェアとしては、WinMOPAC ver. 2 (富士通(株)社製、JCPEP116)が挙げられる。これらのソフトウェアを用いる場合は、使用するキーワードとしては、AM1の他に、構造最適化のキーワードを適宜選択して使用すればよく、「EF」を用いることが好ましい。

【0023】本発明の計算に使用されるハードウェアとしては、AM1ハミルトニアンを用いた半経験的分子軌道計算が実行可能であればよく、パーソナルコンピュータで十分高速に計算を実行できる。

【0024】次に、ハロゲン化銀表面に吸着可能な基を有し、かつ、酸化により2価のカチオンを形成する化合物について説明する。ここで酸化により2価のカチオンを形成する化合物とは、先に説明した化合物をいい、有機化合物であることが好ましい。

【0025】上記化合物におけるハロゲン化銀に吸着可能な基の具体例としては、スチリル色素、シアニン色素及びメロシアニン色素を構成する原子群、メルカプト基を有する原子群 (例えば、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトジアゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトオキサゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトテトラザインデン、メルカプトピリジル、メルカプトキノリル、2-メルカプトピリジル、メルカプトフェニル、メルカプトナフチル等の各

12

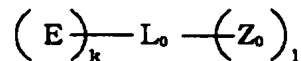
基)、チオン基を有する原子群 (例えば、チアゾリン-2-チオン、オキサゾリン-2-チオン、イミダゾリン-2-チオン、ベンゾチアゾリン-2-チオン、ベンゾイミダゾリン-2-チオン、チアゾリジン-2-チオン等の各基)、イミノ銀を形成する原子群 (例えば、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシアザインデン、ベンズイミダゾール、インダゾール等の各基)、エチニル基を有する原子群 (例えば、2-[N-(2-プロピニル)アミノ]ベンゾチアゾール、N-(2-プロピニル)カルバゾール等の各基)、メソイオン化合物を含む原子群 (例えば、W. BakerとW. D. Ollisがクォーター・レビュー (Quart. Rev.) 11、15 (1957)、アドバンシズ・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Advances in Heterocyclic Chemistry) 19、1 (1976) で定義している化合物群であり、5または6員の複素環状化合物で、1つの共有結合構造式または極性構造式では満足に示すことができず、また、環を構成するすべての原子に関連した $\pi$ 電子を有する化合物で、環は部分的正電荷を帯び、環外原子または原子団上の等しい負電荷と釣り合いを保っている) ものであり、メソイオン化合物のメソイオン環としては、イミダゾリウム環、ピラゾリウム環、オキサゾリウム環、チアゾリウム環、トリアゾリウム環、テトラゾリウム環、チアジアゾリウム環、オキサジアゾリウム環、チアトリアゾリウム環、オキサトリアゾリウム環等が挙げられる。) 等が挙げられる。

【0026】次に、本発明のハロゲン化銀乳剤に含有される下記一般式 [1] で表される化合物について説明する。

【0027】

【化10】

一般式 [1]



[式中、Eはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基を表し、 $L_0$ はEと $Z_0$ との直接的結合または連結基を介する間接的結合を表し、Zは酸化により2電子酸化体構造を形成する基を表す。kは1~3の整数であり、lは1~2の整数を表す。]

【0028】一般式 [1] において、Eで表されるはハロゲン化銀粒子表面に吸着可能な基は、先に説明したハロゲン化銀に吸着可能な基と同等であり、具体例としては、ハロゲン化銀に吸着可能な基の説明において例示した基が挙げられる。一般式 [1] において、 $L_0$ で表されるEと $Z_0$ とを結合する連結基としては、具体的には、炭素数1~10の置換もしくは無置換の飽和アルキレン基、芳香環、ヘテロ環等から誘導される基が挙げられる。炭素数1~10の置換もしくは無置換の飽和アル



キレン基は、ヘテロ原子を含んでもよく、部分的に環を形成してもよい。

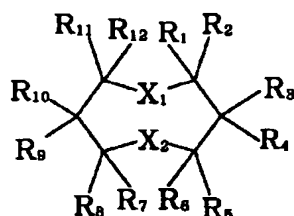
【0029】一般式〔1〕において、Z<sub>0</sub>で表される酸化により2電子酸化体構造を形成する基は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子より選ばれる少なくとも2個の原子を分子内に含有することが好ましく、硫黄原子を分子内に含有することが最も好ましい。

【0030】次に、本発明のハロゲン化銀乳剤に含有される下記一般式〔2〕で表される化合物について説明する。

【0031】

〔化11〕

一般式〔2〕



〔式中、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は各々イオウ原子、セレン原子又はテルル原子を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は、各々水素原子、脂肪族基、芳香族基、または、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>間で環を形成する非金属原子群、或いは、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>5</sub>又はR<sub>6</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>又はR<sub>6</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>又はR<sub>8</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>又はR<sub>8</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>9</sub>又はR<sub>10</sub>、R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>又はR<sub>10</sub>、R<sub>9</sub>とR<sub>11</sub>又はR<sub>12</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>又はR<sub>12</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>11</sub>又はR<sub>12</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>11</sub>又はR<sub>12</sub>間で縮合環を形成する非金属原子群を表す。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>間で形成される縮合環が不飽和環である場合は、縮合環を形成している部位の結合炭素原子は二重結合を形成してもよい。〕

【0032】一般式〔2〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>で各々表される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、炭素原子数3～10のアルケニル基（例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等）、炭素原子数7～10のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）が挙げられる。

【0033】上述した基は、更に、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、

ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、p-プロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等）、シアノ基、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル基、2-ピロリジノン-1-イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、複素環チオ基（例えば、2-チエニルチオ基、3-チエニルチオ基等）、カルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、チオアミド基（例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等）等の基で、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォノ基、スルファート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルフィノ基、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N,N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等）、スルホニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等）、アシルアミノスルホニル基（例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等）、アシルアミノカルボニル基（例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等）、スルフィニルアミノカルボニル基（例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等）、スルホアミノ基等の親水性の基で置換されていてもよい。

【0034】これら親水性の基を置換した脂肪族基の具体的例としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基、3-スルファートブチル基、3-スルホプロピル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、5-スルホペンチル基、3-スルホペンチル基、3-スルフィノブチル基、3-ホスフォノプロピル基、ヒ

ドロキシエチル基、N-メタンスルホニルカルバモイルメチル基、N-アセチルアミノスルホニルメチル基、スルホアミノプロピル基、2-カルボキシ-2-プロペニル基、o-スルホベンジル基、p-スルホフェネチル基、p-カルボキシベンジル基等が挙げられる。

【0035】また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  で各々表される芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

【0036】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  が、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$  間で環を形成する非金属原子群である場合、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$  間で形成される環としては、例えば、シクロヘキサン環が挙げられ、これらの環は置換基を有していてもよい。

【0037】また、 $R_1$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_2$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_3$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_4$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_5$ と $R_7$ 又は $R_8$ 、 $R_6$ と $R_7$ 又は $R_8$ 、 $R_7$ と $R_9$ 又は $R_{10}$ 、 $R_8$ と $R_9$

又は $R_{10}$ 、 $R_9$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_{10}$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_1$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_2$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_5$ と $R_7$  又は $R_8$ 、 $R_6$ と $R_7$  又は $R_8$ 間で縮合環を形成する非金属原子群である場合、 $R_1$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_2$ と $R_3$ 又は $R_4$ 、 $R_3$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_4$ と $R_5$ 又は $R_6$ 、 $R_5$ と $R_7$ 又は $R_8$ 、 $R_6$ と $R_7$  又は $R_8$ 、 $R_7$ と $R_9$  又は $R_{10}$ 、 $R_8$ と $R_9$  又は $R_{10}$ 、 $R_9$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_{10}$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_1$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_2$ と $R_{11}$  又は $R_{12}$ 、 $R_5$ と $R_7$  又は $R_8$ 、 $R_6$ と $R_7$  又は $R_8$ 間で形成される縮合環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、これらの縮合環は置換基を有していてもよい。

【0038】以下に、本発明の酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物、本発明のハロゲン化銀への吸着基を有し、かつ、酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物、前記一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕で表される化合物の代表的なものを示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

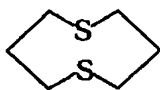
【0039】

【化12】

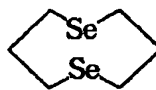
(10)

特開2001-235825  
18

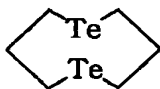
(T-1) 17



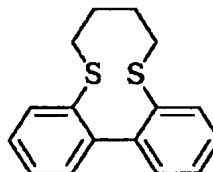
(T-2)



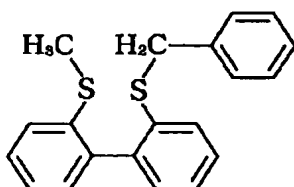
(T-3)



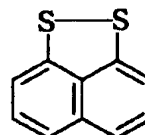
(T-4)



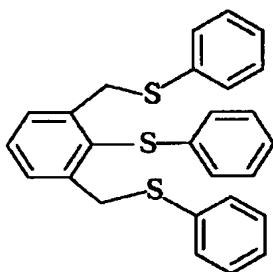
(T-5)



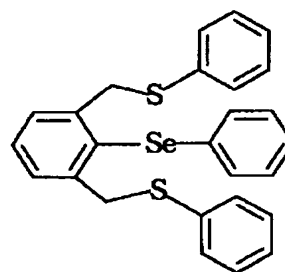
(T-6)



(T-7)



(T-8)



【0040】

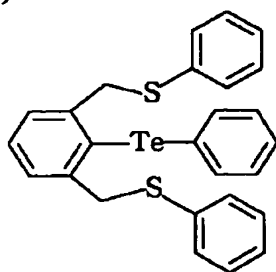
【化13】

(11)

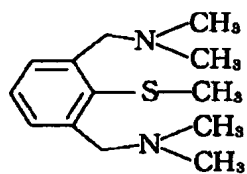
特開2001-235825

20

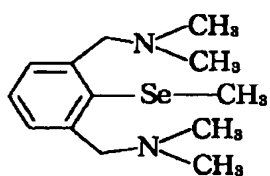
(T-9) 19



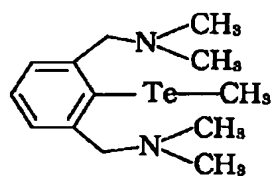
(T-10)



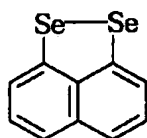
(T-11)



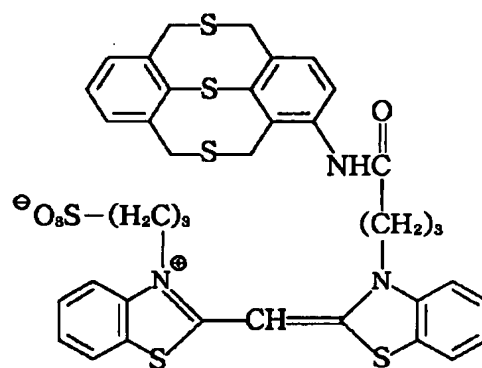
(T-12)



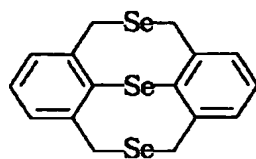
(T-13)



(T-14)



(T-15)



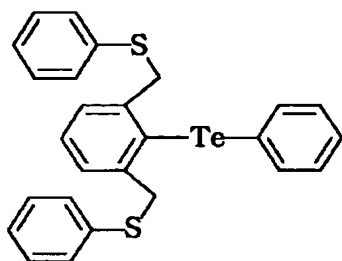
【0041】

40 【化14】

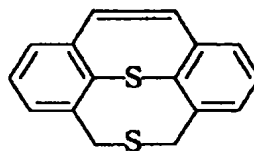
(12)

特開2001-235825  
22

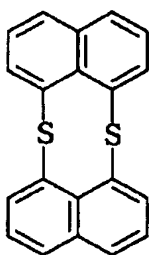
(T-16)<sup>21</sup>



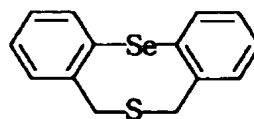
(T-17)



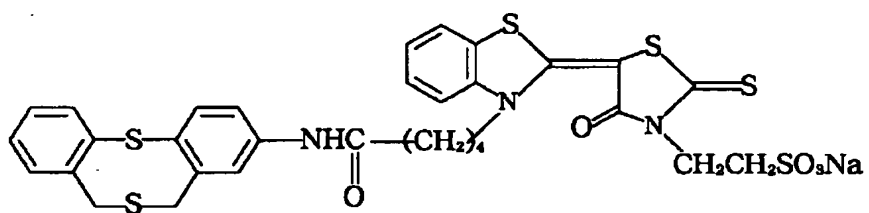
(T-18)



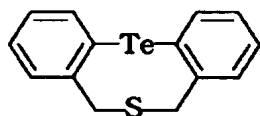
(T-19)



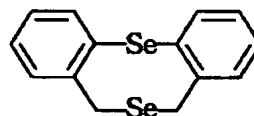
(T-20)



(T-21)

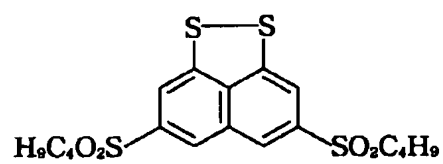


(T-22)

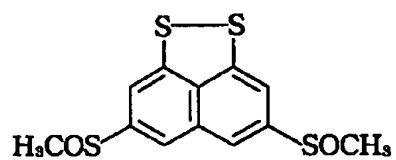


【0042】

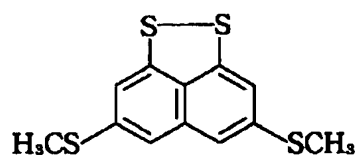
40 【化15】

(T-23)<sup>23</sup>

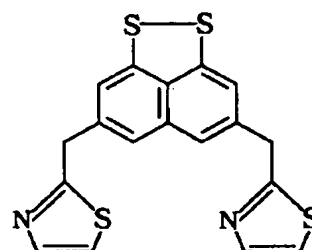
(T-24)



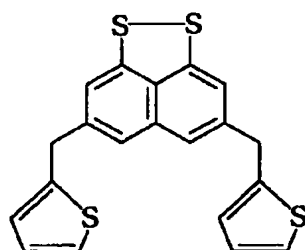
(T-25)



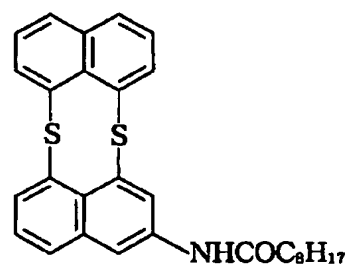
(T-26)



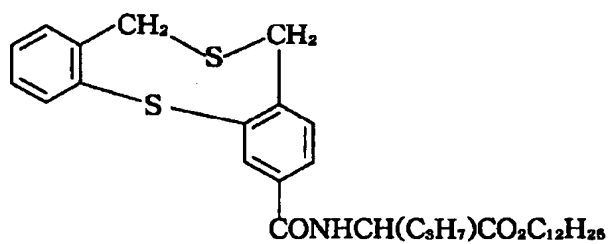
(T-27)



(T-28)



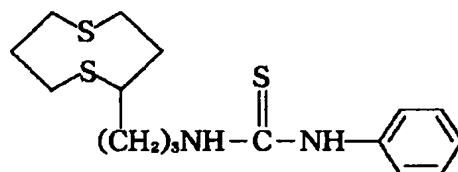
(T-29)



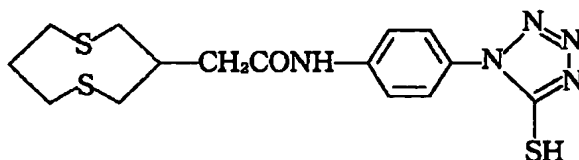
【0043】

【化16】

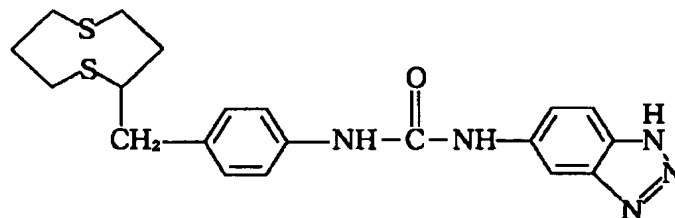
(T-30)



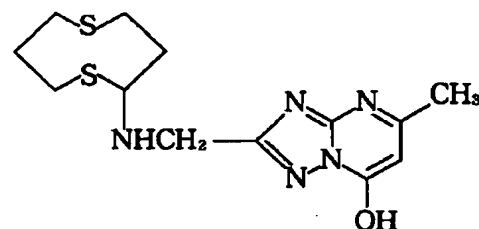
(T-31)



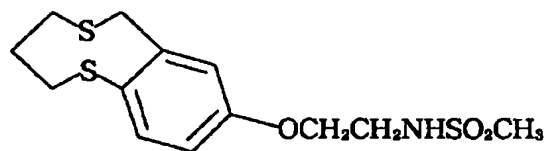
(T-32)



(T-33)



(T-34)



【0044】以上説明した本発明の化合物は、感光層へも非感光層へも添加することができる。添加層として好ましくは感光層である。以上説明した本発明の化合物は、所望の目的により異なるが、銀1モルあたりの添加量で示して、 $10^{-8}$ ～1モル/Ag、好ましくは、 $10^{-7}$ ～0.01モル/Ag、さらに好ましくは、 $10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モル/Ag添加することが好ましい。また、2種類以上併用してもよい。以上説明した本発明の化合物は、直接乳剤中に分散することができる。また、これらをまず適当な溶媒、例えば、メチルアルコール、エチ

ルアルコール、n-プロパノール、メチルセルソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解し、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。溶解に超音波を使用することもできる。

【0045】次に、本発明の一般式〔S-1〕、〔S-2〕、〔S-3〕で表される化合物について詳細に説明する。本発明のハロゲン化銀乳剤においては、一般式〔S-1〕、〔S-2〕又は〔S-3〕で表される化合物で色増感されていることが好ましい。一般式〔S-1〕、〔S-2〕、又は〔S-3〕で示される化合物を

含有させることによって、強色増感効果が十分に得られ、且つ、露光時の湿度変化による感度の変化が抑制される。一般式〔S-1〕、〔S-2〕、〔S-3〕で表される化合物において、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ は各々5員又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表すが、これら $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ で形成される5員又は6員の含窒素複素環には、縮合環を有するものも含まれる。

【0046】 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ で形成される縮合環を有していてもよい5員又は6員の含窒素複素環としては、具体的には、オキサゾール核（例えば、オキサゾリジン環、オキサゾリン環、ベンゾオキサゾール環、テトラヒドロベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンゾナフトオキサゾール環等）、イミダゾール核（例えば、イミダゾリジン環、イミダゾリン環、ベンズイミダゾール環、テトラヒドロベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾナフトイミダゾール環等）、チアゾール核（例えば、チアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾール環、テトラヒドロベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾナフトチアゾール環等）、セレナゾール核（例えば、セレナゾリジン環、セレナゾリン環、ベンゾセレナゾール環、テトラヒドロベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、ベンゾナフトセレナゾール環等）、テルラゾール核（例えば、テルラゾリジン環、テルラゾリン環、ベンゾテルラゾール環等）、ピリジン核（例えば、ピリジン環、キノリン環等）、ピロール核（例えば、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、3,3-ジアルキルインドレニン環、3,3-ジアルキルベンゾインドレニン環等）が挙げられる。

【0047】また、これらの環は置換基を有していてもよく、これら置換基としては、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ペンチル基、メチルチオエチル基、メトキシエチル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、スチリル基、アリール基（例えば、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-プロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピル基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、*p*-プロモフェニルチオ基、*p*-メトキシフェニルチオ基等）、カルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピリミジニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基

等）、シアノ基、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル基、モルフォリノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、*N*-フェニルスルファモイル基、モルフォリノスルホニル基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、*o*-ヒドロキシベンゾイルアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、アルコキシカルボニル基、（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、トリフルオロエトキシカルボニル基等）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等）等が挙げられる。これら置換基の環への置換位置は任意である。

【0048】 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ で各々で表される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1~10の分岐或は直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチル-ヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、炭素原子数3~10のアルケニル基（例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等）、炭素原子数7~10のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）が挙げられる。

【0049】上述した基は、更に、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ビニル基、アリール基（例えば、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-プロモフェニル基等）、トリフルオロメチル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等）、シアノ基、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、ビスカルボキシメチルアミノ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等）、複素環基（例えば、テトラヒドロフルフリル基、2-ピロリジノ-1-イル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基等）、ウレイド基（例えば、ウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、チオウレイド基、3-メチルチオウレイド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、複素環チオ基



(例えば、2-チエニルチオ基、3-チエニルチオ基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、チオアミド基(例えば、チオアセトアミド基、チオベンゾイルアミノ基等)等の基で、あるいは、例えば、スルホ基、カルボキシ基、ホスフォノ基、スルファート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルフィノ基、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-テトラメチレンカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-3-オキサペンタメチレンアミノスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、プタンスルホンアミド基等)、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)、スルホアミノ基等の親水性の基で置換されていてもよい。

【0050】これら親水性の基を置換した脂肪族基の具体的例としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基、3-スルファートブチル基、3-スルホプロピル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、5-スルホペンチル基、3-スルホペンチル基、3-スルフィノブチル基、3-ホスフォノプロピル基、ヒドロキシエチル基、N-メタンスルホニルカルバモイルメチル基、N-アセチルアミノスルホニルメチル基、スルホアミノプロピル基、2-カルボキシ-2-プロペニル基、o-スルホベンジル基、p-スルホフェネチル基、p-カルボキシベンジル基等が挙げられる。

【0051】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は各々メチン基または置換メチン基を表すが、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  が置換メチン基を表す場合、置換メチン基における置換基の具体例としては、置換基を有していてもよい、低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ベンジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフトル基、p-トリル基、o-カルボキシフェニル基等)、-N( $V_1$ )( $V_2$ )、-SR又は複素環基(例えば、2-チエニル基、2-フリル基、N, N'-ビス(メトキシエチル)バルビツール酸基等)が挙げられ

る。ここでRは低級アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 $V_1$ と $V_2$ は置換もしくは無置換の、低級アルキル基又はアリール基を表す。また、 $V_1$ と $V_2$ は互いに連結して5員又は6員の含窒素複素環を形成する基であってもよい。

【0052】また、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は他の $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  と環を形成するものであってもよく、例えば、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は隣接する $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  と、或いは、1つ隔たった $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  と連結して環、例えば、5員又は6員環を形成するものであってもよい。また、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  は、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$  で形成される5員または6員の含窒素複素環の一部と結合して縮合環、例えば、5員または6員の脂肪族環を形成するものであってもよい。

【0053】 $M_1$ 、 $M_2$  は電荷中和対イオンを表し、一般式[S-1]、[S-3]で表される化合物において、分子内の電荷を相殺するカチオンまたはアニオンである。電荷を相殺する必要がない場合、 $n_1$ 、 $n_2$  は0となる。

【0054】 $M_1$ 、 $M_2$  で表される電荷中和対イオンとしては、例えば、プロトン、有機アンモニウムイオン(例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、ピリジニウム等の各イオン)、無機カチオン(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の各カチオン)等のカチオン、例えば、ハロゲンイオン(例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン等)、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のアニオンが挙げられる。

【0055】以下に、前記一般式[S-1]、[S-2]、[S-3]で表される化合物(以下、本発明の感光色素ということがある。)の代表的なものを示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

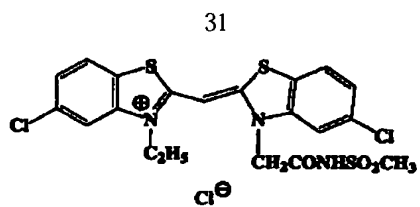
【0056】

【化17】

(17)

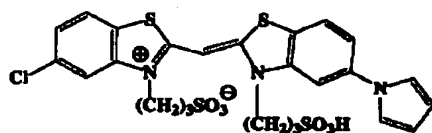
特開2001-235825  
32

(1)



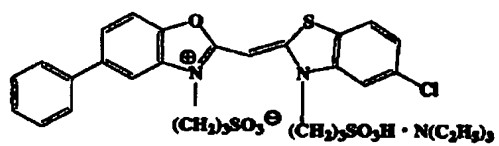
[0057]  
[化18]

(2)



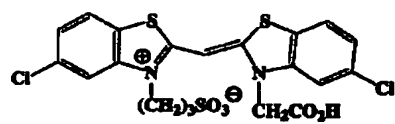
10

(3)



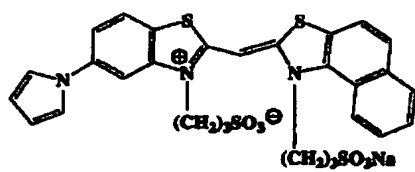
20

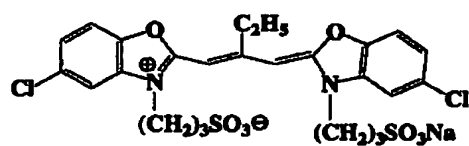
(4)



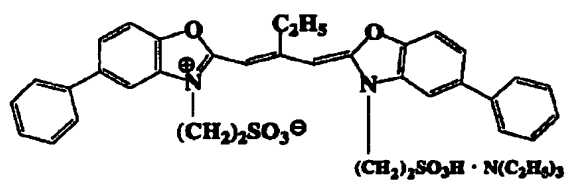
30

(5)

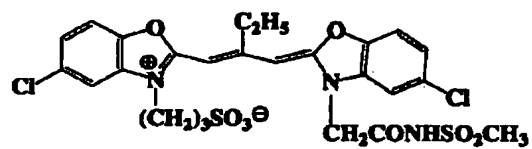


(6) <sup>33</sup>

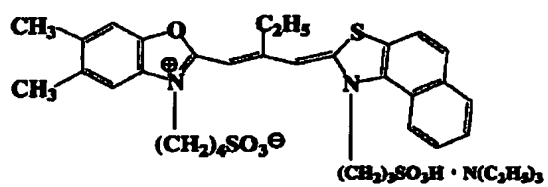
(7)



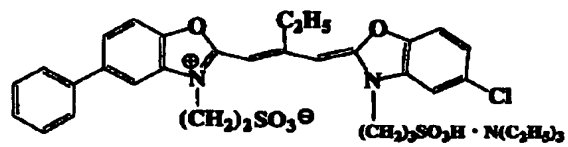
(8)



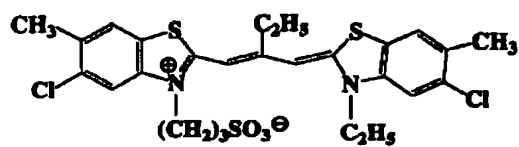
(9)



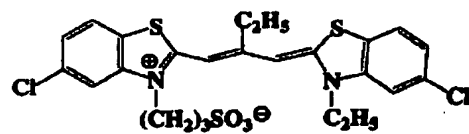
(10)



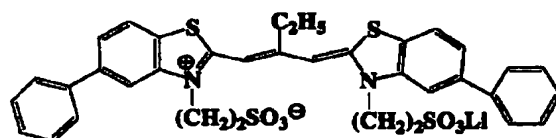
(11)



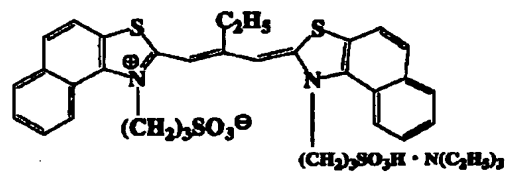
(12)



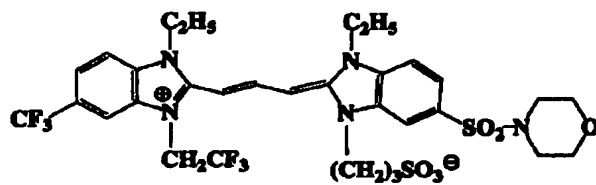
(13)



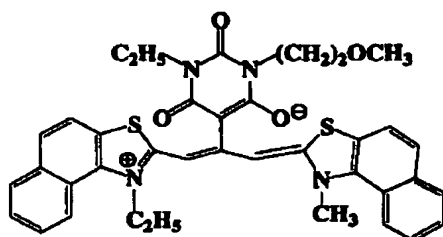
(14)



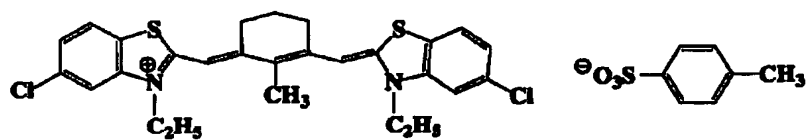
(15)



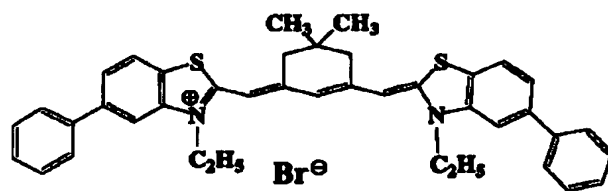
(16)



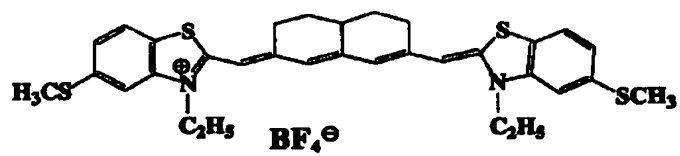
(17)



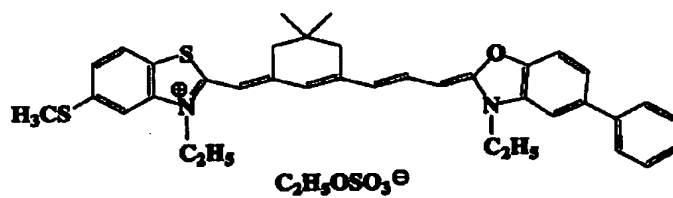
(18)



(19)



(20)

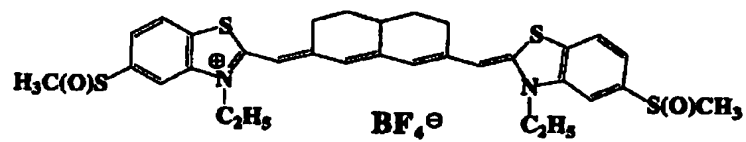


(21)

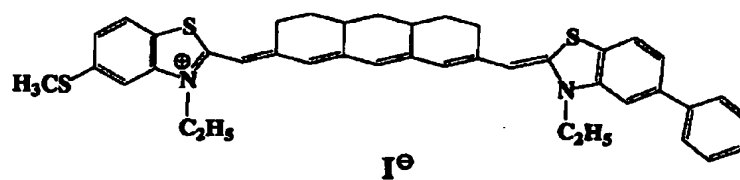
特開2001-235825

40

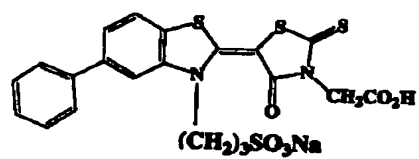
(21) 39



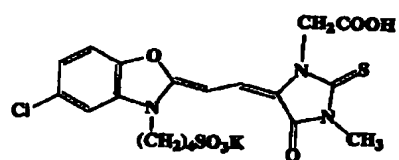
(22)



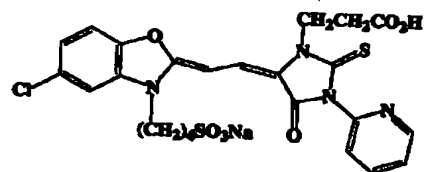
(23)



(24)



(25)

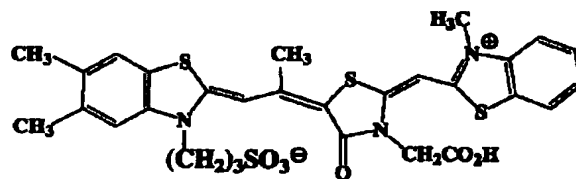


【0061】

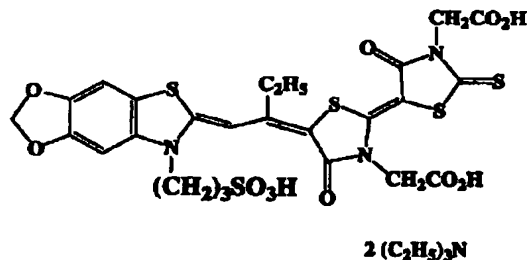
40 【化22】

41  
(26)

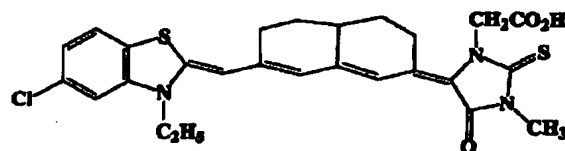
42



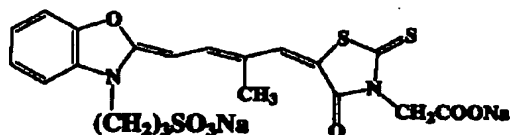
(27)



(28)



(29)



【0062】上記本発明の感光色素は、例えば、エフ・エム・ハーマー著、The Chemistry of Heterocyclic Compounds第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊、New York 1964年)、特開平3-138638号公報、同10-73900号公報、特表平9-510022号公報、米国特許第2,734,900号明細書、英国特許第774,779号明細書に記載の方法によって容易に合成することができる。

【0063】本発明の感光色素は単独で用いてもよいが、2種以上の感光色素を組み合わせることもできる。本発明の感光色素は単独で、あるいは、組み合わせる場合、合計でハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル～  $5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-5}$

モル～  $2.5 \times 10^{-3}$  モル、更に好ましくは  $4 \times 10^{-5}$  モル～  $1 \times 10^{-3}$  モルの割合でハロゲン化銀乳剤中に含有される。

【0064】本発明において、感光色素を2種以上組み合わせる用いるとき、感光色素は任意の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有できる。本発明の感光色素は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらをまず適当な溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロパノール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解し、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。溶解に超音波を使用することもできる。

【0065】具体的には、感光色素の添加方法としては、米国特許第3,469,987号明細書などに記載のごとき、感光色素を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ

添加する方法；特公昭46-24185号公報などに記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなく水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法；米国特許第3,822,135号明細書に記載のごとき、界面活性剤に色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭51-74624号公報に記載のごとき、長波長側にシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭50-80826号公報に記載のごとき、色素を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが好ましく用

【0066】その他、乳剤への添加には、米国特許第2,912,343号明細書、同第3,342,605号明細書、同第2,996,287号明細書、同第3,429,835号明細書などに記載の方法を用いることができる。また、感光色素は支持体上に塗布される前にハロゲン化銀乳剤中に一様に分散してよいが、勿論ハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程においても分散することができる。

【0067】本発明の感光色素を2種以上組み合わせる場合、感光色素はそれぞれ独立して、またはあらかじめ混合して上記のごとき方法によりハロゲン化銀乳剤中に分散できる。

【0068】また、本発明のハロゲン化銀乳剤においては、本発明の感光色素と組み合わせて、上記以外の感光\*

〔項目〕

沃度組成

製造方法

晶癖 正常晶

双晶

エピタキシャル

ハロゲン組成

一様

一様でない

ハロゲンコンバージョン

ハロゲン置換

金属含有

単分散

溶媒添加

潜像形成位置

表面

内部

適用感材ネガ

ポジ（内部カブリ粒子含）

乳剤を混合している

脱塩

〔RD308119の頁〕

993 I-A項

993 I-A項及び994 E項

993 I-A項

993 I-A項

993 I-A項

993 I-B項

993 I-B項

994 I-C項

994 I-C項

994 I-D項

995 I-F項

995 I-F項

995 I-G項

995 I-G項

995 I-H項

995 I-H項

995 I-J項

995 II-A項

【0072】本発明においては、ハロゲン化銀乳剤は、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用することができる。このような工程で使用される添加剤は、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643

\* 色素や、それ自身分光増感作用を持たないが強色増感を示す化合物を含有してもよい。有用な感光色素、強色増感を示す化合物は、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）176巻17643（1978年12月発行）第23頁IVのJ項、あるいは、特公昭49-25500号公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報、特開平3-15049号公報、特開昭62-123454号公報に記載されている。

【0069】本発明の熱現像感光材料は、還元可能な銀源として有機銀塩、還元剤、光触媒として感光性ハロゲン化銀および／または感光性ハロゲン化銀形成成分を含有する熱現像感光材料であり、酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物、ハロゲン化銀への吸着基を有し、かつ、酸化により2価のカチオンを形成しうる化合物、一般式〔1〕、一般式〔2〕または一般式〔3〕で表される化合物を含有するものである。また、一般式、〔S-1〕、〔S-2〕または〔S-3〕で示される化合物により色増感されることが好ましい。

【0070】本発明で用いることができるのハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（以下、RD308119と略す。）に記載されている。以下に、RD308119における記載箇所を示す。

【0071】

〔RD308119の頁〕

993 I-A項

993 I-A項及び994 E項

993 I-A項

993 I-A項

993 I-A項

993 I-B項

993 I-B項

994 I-C項

994 I-C項

994 I-D項

995 I-F項

995 I-F項

995 I-G項

995 I-G項

995 I-H項

995 I-H項

995 I-J項

995 II-A項

（RD17643）、No. 18716（RD18716）及びNo. 308119（RD308119）に記載されている。

【0073】以下に、RD17643、RD18716



及びRD308119における記載箇所を示す。 \* \* 【0074】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
化学増感剤	996 III-A項	23	648
分光増感剤	996 IV-A-A, B, C, D項	23~24	648~649
強色増感剤	996 IV-A-E, J項	23~24	648~649
カブリ防止剤	998 VI	24~25	649
安定剤	998 VI	24~25	649

【0075】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も ※ 【0076】以下に、RD17643、RD18716  
上記RD17643、RD18716及びRD3081 10 及びRD308119における記載箇所を示す。

19に記載されている。 ※ 【0077】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
色濁り防止剤	1002 VII-I項	25	650
色素画像安定剤	1001 VII-J項	25	
増白剤	998 V	24	
紫外線吸収剤	1003 VIII-I項, XIII-C項	25~26	
光吸収剤	1003 VIII	25~26	
光散乱剤	1003 VIII		
フィルター染料	1003 VIII	25~26	
バインダー	1003 IX	26	651
スタチック防止剤	1006 XIII	27	650
硬膜剤	1004 X	26	651
可塑剤	1006 XII	27	650
潤滑剤	1006 XII	27	650
活性剤・塗布助剤	1005 XI	26~27	650
マット剤	1007 XVI		
現像剤	1001 XXB項		

(感材中に含有)

【0078】本発明においてはDIR化合物を用いること  
とができる。用いることができるDIR化合物の具体例  
としては、例えば、特開平4-114153号公報に記載  
のD-1~D-34が挙げられ、本発明においては、  
これらの化合物を好ましく用いることができる。本発明  
において用いることのできる拡散性DIR化合物の具体  
例は上記のほかに、例えば、米国特許第4,234,6  
78号明細書、同第3,227,554号明細書、同第  
3,647,291号明細書、同第3,958,993  
号明細書、同第4,419,886号明細書、同第3,  
933,500号明細書、特開昭57-56837号公★40

30★報、同51-13239号、米国特許第2,072,3  
63号明細書、同第2,070,266号明細書、リサ  
ーチ・ディスクロージャー1981年12月第2122  
8号などに記載されているものを挙げることができる。

【0079】本発明においては、種々のカプラーを加え  
て使用することができる。その具体例は、RD1764  
3及びRD308119に記載されている。以下に、R  
D17643及びRD308119における記載箇所を  
示す。

【0080】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕
イエローカプラー	1001 VII-D項	VIIC~G項
マゼンタカプラー	1001 VII-D項	VIIC~G項
シアンカプラー	1001 VII-D項	VIIC~G項
カラードカプラー	1002 VII-G項	VIIG項
DIRカプラー	1001 VII-F項	VIIF項
BARカプラー	1002 VII-F項	
その他の有用残基放出 カプラー	1001 VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII-E項	

【0081】本発明に用いられる添加剤は、RD308119のXIVに記載されている分散法などにより添加することができる。

【0082】本発明のハロゲン化銀乳剤を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料、熱現像感光材料（以下、感光材料ということがある。）には、前述のRD17643 28頁、RD18716 647～648頁及びRD308119のXIXに記載されている支持体を使用することができる。

【0083】本発明の感光材料には、前述RD308119のVII-K項に記載されているフィルター層や中間層等の補助層を設けることができる。また、本発明の感光材料においては、前述のRD308119のVII-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることができる。

【0084】本発明のハロゲン化銀感光材料を現像処理するには、例えば、T. H. ジェームズ著、セオリイ オブ ザ ホトグラフィック プロセス第4版（The Theory of The Photographic Process Fourth Edition）第291頁～第334頁及びジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ（Journal of the American Chemical Society）第73巻、第3、100頁（1951）に記載されているように、それ自体公知の現像剤（例えば、特開平4-15641号公報、特開平4-16841号公報などに記載のハイドロキノ、p-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノールなど、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、5、5-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン等）を単独で或いは併用して使用することができ、また、前述のRD17643 28～29頁、RD18716 615頁及びRD308119のXIXに記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

【0085】次に、本発明の感光材料の1形態である熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明に係る熱現像感光材料は、例えば、米国特許第3, 152, 904号明細書、同第3, 457, 075号明細書、D. モーガン（Morgan）による「ドライシルバ写真材料（Dry Silver Photographic Material）」やD. モーガン（Morgan）とB. シェリー（Shelly）による「熱によって処理される銀システム（Thermally Processed Silver Systems）」（イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ（Imaging Processes and Materials）Nebllette 第8版、スタージ（Sturg

e）、V. ウォールワース（Walworth）、A. シェップ（Shepp）編集、第2頁、1969年）等に開示されている。

【0086】その中でも、本発明においては、感光材料を80～140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わない熱現像感光材料が好ましい。熱現像感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。用いるハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁を低く抑え、良好な画質を得るためには平均粒子サイズが小さいハロゲン化銀粒子の方が好ましく、平均粒子サイズが0.1μm以下、より好ましくは0.01μm～0.1μm、特に0.02μm～0.08μmが好ましい。

【0087】ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶の粒子である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、正常晶でない場合、例えば、球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な体積の球の直径をいう。ハロゲン化銀粒子は単分散のハロゲン化銀粒子であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40以下をいう。更に好ましくは単分散度が30以下であり、特に好ましくは単分散度が0.1以上、20以下である粒子である。

【0088】単分散度＝（粒径分布の標準偏差）／（粒径の平均値）×100

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数（100）面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数（100）面の比率は感光色素の吸着における（111）面と（100）面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165（1985）により求めることができる。

【0089】また、もう1つの好ましいハロゲン化銀粒子は、平板状のハロゲン化銀粒子、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとし、垂直方向の厚みhμmとした場合のr/h（アスペクト比）が3以上のものをいう。その中でも好ましい平板粒子はアスペクト比が3以上、50以下の粒子である。

【0090】また、粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに、0.01μm～0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5, 264, 337号明細書、同第5, 314, 798号明細書、同第5, 320, 958号明細書等に記載されており、容易に目的とする平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0091】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩

化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0092】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよい。可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0093】本発明に係る熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は上述した方法で予め調製されたハロゲン化銀乳剤を有機銀塩の溶液に添加することによって調製でき、この場合、感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば、感光性ハロゲン化銀を調製する時の保護ポリマーとして、米国特許第3,706,564号明細書、同第3,706,565号明細書、同第3,713,833号明細書、同第3,748,143号明細書、英国特許第1,362,970号明細書に記載されたポリビニルアセタール類等のゼラチン以外のポリマーを用いる手段や英国特許第1,354,186号明細書に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、または、米国特許第4,076,539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で製造することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用できる。

【0094】他の方法として、英国特許第1,447,454号明細書に記載されているように有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで有機銀塩の生成と同時に生成させることによって、或いは、予め調製された有機銀塩溶液もしくは分散液、または、有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することによっても調製できる。

【0095】一般にハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び有機銀塩の総量に対して50%以下、好ましくは25~0.1%、更に好ましくは15~0.1%の間である。本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や階調調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。

【0096】上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0097】一般式

$[ML_6]m$

式中、Mは元素周期表の6~10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、1、2又は3を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の1つ又は2つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっているもよい。Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)である。

【0098】以下に遷移金属配位錯体の具体例を示す。

- 1:  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2:  $[RuCl_6]^{3-}$
- 3:  $[ReCl_6]^{3-}$
- 4:  $[RuBr_6]^{3-}$
- 5:  $[OsCl_6]^{3-}$
- 6:  $[IrCl_6]^{2-}$
- 7:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 8:  $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
- 9:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 10:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 11:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 12:  $[Re(NO)CN_5]^{2-}$
- 13:  $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$
- 14:  $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$
- 15:  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 16:  $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
- 17:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 18:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 19:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 20:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 21:  $[Re(NO)Cl_5]^{-}$
- 22:  $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$
- 23:  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$
- 24:  $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$
- 25:  $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$
- 26:  $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$
- 27:  $[Ir(NS)Cl_5]^{2-}$

【0099】これらの金属のイオン又は錯体イオンは1種類でもよい。また、同種の金属及び異種の金属を2種

以上併用してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0100】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込むことが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、核形成の段階で添加するのが最も好ましい。

【0101】添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよい。また、金属のイオン又は錯体イオンはハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号公報、特開平2-306236号公報、同3-167545号公報、同4-76534号公報、同6-110146号公報、同5-273683号公報等に記載されているように粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは、粒子内部に分布をもたせる含有させることである。

【0102】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができる。例えば、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、ハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブした別のハロゲン化銀粒子を添加し、これを溶解させて添加する方法等がある。

【0103】特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時の途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている水洗方法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0104】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては、当業界でよく知られている硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等を用いる貴金属増感法や還元増

感法を用いることができる。

【0105】硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号公報等に記載の化合物を使用することができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては、例えば、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアライド、あるいは、米国特許第2,448,060号明細書、英国特許第618,061号明細書などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0106】還元増感法に好ましく用いられる化合物としては、具体的には、例えば、アスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に、例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することもできる。

【0107】また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。有機銀塩は還元可能な銀源として用いられており、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩が好ましく、特に、長鎖（10～30、好ましくは15～25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環の銀塩が好ましい。

【0108】配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀錯体も有用である。好適な銀塩及び銀錯体の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものが挙げられる。

有機酸の銀塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩）

カルボキシアルキルチオ尿素銀塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩）

アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物との銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等との銀錯体）

ヒドロキシ置換酸の銀塩類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等の銀塩）

チオエン類の銀塩又は銀錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン等の銀塩又は銀錯体）

イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-

ベンジルチオール、2, 4-トリアゾール及びベンゾ  
 トリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体  
 サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩  
 メルカプチド類の銀塩。

これらの中で好ましい銀源は、ペヘン酸銀、アラキジン  
 酸および/またはステアリン酸である。

【0109】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と  
 塩または錯体を形成する化合物を混合することにより得  
 られるが、混合には、正混合法、逆混合法、同時混合  
 法、特開平9-127643号公報に記載されているよう  
 なコントロールダブルジェット法等が好ましく用い  
 られる。具体的には、例えば、有機酸にアルカリ金属塩  
 （例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を  
 加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、ペヘン酸  
 ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作成した  
 後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープ  
 と硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作成する。そ  
 の際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0110】本発明においては、有機銀塩は平均粒径が  
 2  $\mu\text{m}$ 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有  
 機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が、例えば、球  
 状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒  
 子の体積と同等な球の直径をいう。平均粒径は、好まし  
 くは0.05  $\mu\text{m}$ ~1.5  $\mu\text{m}$ 、特に、0.05  $\mu\text{m}$ ~  
 1.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。また、単分散であるとは、先に  
 述べたハロゲン化銀の場合と同義であり、単分散度が4  
 0以下をいう。更に単分散度が1~30であることが好  
 ましい。また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒  
 子を全有機銀の60%以上有することが好ましい。本発  
 明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆ  
 る下記式で表されるアスペクト比（ARと略す）が3以  
 上のものをいう。

【0111】 $AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$   
 有機銀をこれらの形状にするためには、前記有機銀結晶  
 をバインダーや界面活性剤などとボールミルなどで分散  
 粉碎することで得られる。この範囲にすることで濃度の  
 高く、かつ、画像保存性に優れた感光材料が得られる。

【0112】本発明においては熱現像感光材料の失透を  
 防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀  
 量に換算して1  $\text{m}^2$ 当たり0.5 g以上2.2 g以下で  
 あることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像  
 が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は  
 重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ま  
 しくは0.1%~15%の間である。本発明の熱現像感  
 光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。

【0113】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元  
 剤としては、一般に知られているものが挙げられ、例え  
 ば、フェノール類、2個以上のフェノール基を有するポ  
 リフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、2  
 個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2

個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、  
 アスכולビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-  
 5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒ  
 ドロキシルアミン類、ヒドロキノンモノエーテル類、  
 ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム  
 類、N-ヒドロキシ尿素類等があり、さらに詳しくは、  
 例えば、米国特許第3,615,533号明細書、同第  
 3,679,426号明細書、同第3,672,904  
 号明細書、同第3,751,252号明細書、同第3,  
 782,949号明細書、同第3,801,321号明  
 細書、同第3,794,488号明細書、同第3,89  
 3,863号明細書、同第3,887,376号明細  
 書、同第3,770,448号明細書、同第3,81  
 9,382号明細書、同第3,773,512号明細  
 書、同第3,839,048号明細書、同第3,88  
 7,378号明細書、同第4,009,039号明細  
 書、同第4,021,240号明細書、英国特許第1,  
 486,148号明細書若しくはベルギー特許第78  
 6,086号明細書及び特開昭50-36143号公  
 報、同50-36110号公報、同50-116023  
 号公報、同50-99719号公報、同50-1401  
 13号公報、同51-51933号公報、同51-23  
 721号公報、同52-84727号公報若しくは特公  
 昭51-35851号公報に具体的に例示された還元剤  
 があり、本発明はこのような公知の還元剤の中から適宜  
 選択して使用することができる。選択方法としては、実  
 際に熱現像感光材料をつくってみてその写真性能を評価  
 することにより使用した還元剤の優劣を調べる方法が最  
 も簡便である。

【0114】上記の還元剤の中で、有機銀塩として脂肪  
 族カルボン酸銀塩を使用する場合に好ましい還元剤とし  
 ては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄  
 によって連結されたポリフェノール類、特に、フェノ  
 ール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも  
 1つにアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロ  
 ピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル  
 基（例えば、アセチル基、プロピオニル基等）が置換  
 したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄に  
 よって連結されたポリフェノール類、例えば、1,1-  
 ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-  
 3,5,5-トリメチルヘキサン、1,1-ビス（2-  
 ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）メ  
 タン、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-  
 ブチルフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-3-*t*-  
 ブチル-5-メチルフェニル）-（2-ヒドロキシ-5-  
 メチルフェニル）メタン、6,6'-ベンジリデン-  
 ビス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール）、6,6'-  
 ベンジリデン-ビス（2-*t*-ブチル-4-メチルフ  
 ェノール）、6,6'-ベンジリデン-ビス（2,4-  
 ジメチルフェノール）、1,1-ビス（2-ヒドロキシ

ー3, 5-ジメチルフェニル)ー2-メチルプロパン、  
1, 1, 5, 5-テトラキス(2-ヒドロキシ-3, 5-  
ジメチルフェニル)ー2, 4-エチルペンタン、2,  
2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)  
プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-  
ジ-*t*-ブチルフェニル)プロパン等の米国特許第  
3, 589, 903号明細書、同第4, 021, 249  
号明細書若しくは英国特許第1, 486, 148号明細  
書及び特開昭51-51933号公報、同50-361  
10号公報、同50-116023号公報、同52-8  
4727号公報若しくは特公昭51-35727号公報  
に記載されたポリフェノール化合物、米国特許第3, 6  
72, 904号明細書に記載されたビスナフトール類、  
例えば、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、  
6, 6'-ジブromo-2, 2'-ジヒドロキシ-  
1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-  
ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、ビス(2-ヒド  
ロキシ-1-ナフチル)メタン、4, 4'-ジメトキシ  
ー1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル等、  
更に、米国特許第3, 801, 321号明細書に記載さ  
れているようなスルホンアミドフェノール又はスルホン  
アミドナフトール類、例えば、4-ベンゼンスルホンア  
ミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、  
2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフ  
ェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等を  
挙げるができる。

【0115】本発明の熱現像感光材料に使用される還元  
剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤に  
よって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり  
0.05モル乃至10モル、好ましくは0.1モル乃至  
30 3モルが適当である。また、この量の範囲内において、  
上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。本発明に  
おいては、前記還元剤を塗布直前に感光溶液に添加混合  
して塗布した方が、感光溶液の停滞時間による写真性能  
変動が小さく好ましい場合がある。

【0116】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダー  
には、透明又は半透明で、一般的には無色である、天  
然ポリマー、合成ポリマー及びコポリマー、その他フィ  
ルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴ  
ム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、  
セルロースアセテート、セルロースアセテートブチ  
レート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、  
ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビ  
ニル、ポリメタクリル酸、スチレン-無水マレイン酸の  
コポリマー、スチレン-アクリロニトリルのコポリマ  
ー、スチレン-ブタジエンのコポリマー、ポリビニルア  
セタール類(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニ  
ルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フ  
ェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド  
類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セル  
50

ロースエステル類、ポリアミド類がある。親水性でも疎  
水性でもよいが、本発明においては、熱現像後のカブリ  
を低減させるために、疎水性透明バインダーを使用する  
ことが好ましい。

【0117】好ましいバインダーとしては、ポリビニル  
ブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセ  
ートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポ  
リアクリル酸、ポリウレタンなどが挙げられる。その中  
でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セ  
ルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好  
ましい。

【0118】また、感光材料の表面を保護したり擦り傷  
を防止するために、感光性層の外側に非感光性層を有す  
ることができる。これらの非感光性層に用いられるバイン  
ダーは感光性層に用いられるバインダーと同じ種類で  
も異なった種類でもよい。本発明においては、熱現像の  
速度を速めるために感光性層のバインダー量が1.5~  
10g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。さらに好ましくは  
1.7~8g/m<sup>2</sup>である。1.5g/m<sup>2</sup>未満では未露  
光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合があ  
る。

【0119】本発明においては、熱現像後の画像の傷つ  
き防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配する  
ことが好ましく、そのマット剤を感光層側の全バイン  
ダーに対し、重量比で0.5~30%含有することが好ま  
しい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層  
を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマッ  
ト剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や  
指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマット剤を配  
することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側  
の層の全バインダーに対し、重量比で0.5~40%含  
有することが好ましい。

【0120】本発明において用いられるマット剤の材質  
は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機  
物としては、スイス特許第330, 158号明細書等に  
記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号明細書  
等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号  
明細書等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜  
鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。  
また、有機物としては、米国特許第2, 322, 037  
号明細書等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 45  
1号明細書や英国特許第981, 198号明細書等に記  
載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号公報等に  
記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330, 1  
58号明細書等に記載のポリスチレン或いはポリメタ  
クリレート、米国特許第3, 079, 257号明細書等  
に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 02  
2, 169号明細書等に記載されたポリカーボネートの  
ような有機マット剤を用いることができる。

【0121】マット剤の形状は、定形、不定形どちらで

もよいが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマツト剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}$ ～ $8.0\mu\text{m}$ である。又、マツト剤の粒子サイズ分布の変動係数は、 $50\%$ 以下であることが好ましく、更に、好ましくは $40\%$ 以下であり、特に好ましくは $30\%$ 以下である。ここで、粒子サイズ分布の変動係数(%)は、下記の式で表される値である。

【0122】子サイズ分布の変動係数(%) = [(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値)] × 100

【0123】本発明において、マツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。マツト剤を含む構成層を得る方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法であってもよい。また、複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0124】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成してもよいが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。

【0125】感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために、感光性層と同じ側にフィルターストック層を形成してもよいし、感光性層に染料又は顔料を含ませてもよい。また、反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成してもよい。用いる染料は、所望の波長範囲で目的の吸収を有するものであればいかなる化合物でもよいが、例えば、特開昭59-6481号公報、特開昭59-182436号公報、米国特許第4,271,263号明細書、米国特許第4,594,312号明細書、欧州特許公開533,008号公報、欧州特許公開652,473号公報、特開平2-216140号公報、特開平4-348339号公報、特開平7-191432号公報、特開平7-301890号公報などの記載の化合物が好ましく用いられる。

【0126】また、これらの非感光性層には前記のバインダーやマツト剤を含有することが好ましく、さらに、ポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有させてもよい。また、感光性層は複数層にしてもよく、感光性層を複数層にする場合、階調の調節のために、それぞれの感光性層の感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしてもよい。

【0127】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマト

リックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、 $80^{\circ}\text{C}$ ～ $140^{\circ}\text{C}$ )に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。

【0128】この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0129】本発明に用いられる好適な色調剤の例は、Research Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。イミド類(例えば、フタルイミド)；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン)；ナフタールイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド)；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothiuronium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタ-2,5-ジエン-2,5-ジイル)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ)；メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン)；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリルスルホン酸ナトリウム)；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合

わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、及びテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）。好ましい色調剤はフタラゾン又はフタラジンである。

【0130】本発明の熱現像感光材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるなどを目的として、本発明外のメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0131】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、下記化学式で表される化合物が好ましい。

【0132】 $Ar-SM$

$Ar-S-S-Ar$

上記化学式において、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。Arとして好ましいのは複素芳香環基であり、これら複素芳香環基を構成する複素芳香環としては、例えば、ベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリンが挙げられる。

【0133】複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基）、アルコキシ基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基）からなる置換基群から選択される置換基を有してもよい。好ましいメルカプト置換複素芳香族化合物としては、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシー-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明において用いられるメルカプト置換複素芳香族化合物はこれらに限定されるものではない。

【0134】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれてもよい。有効なかぶり防止剤としては、例えば、米国特許第3, 589, 903号明細書などに記載されている水銀化合物は環境的に好ましくない。そのために非水銀化合物であるかぶり防止剤が古くから検討されてきた。非水銀かぶり防止剤としては、例えば、米国特許第4, 546, 075号明細書、同第4, 452, 885号明細書、特開昭59-57234号公報に開示されているようなかぶり防止剤が好ましい。特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3, 874, 946号明細書及び同第4, 756, 999号明細書に開示されているような化合物、例えば、 $-C(X_1)$

$(X_2)$   $(X_3)$ （ここで $X_1$ 及び $X_2$ はハロゲン原子、 $X_3$ は水素原子又はハロゲン原子）で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては、特開平9-288328号公報の段落番号〔0030〕～〔0036〕に記載されている化合物が挙げられる。

【0135】また、もう1つの好ましいかぶり防止剤の例としては、特開平9-90550号公報の段落番号〔0062〕～〔0063〕に記載されている化合物である。さらに、その他の好適なかぶり防止剤は、米国特許第5, 028, 523号明細書、英国特許出願第92221383, 4号、同第9300147, 7号、同第9311790, 1号に開示されている。

【0136】また、本発明の熱現像感光材料には、例えば、特開昭63-159841号公報、同60-140335号公報、同63-231437号公報、同63-259651号公報、同63-304242号公報、同63-15245号公報、米国特許第4, 639, 414号明細書、同第4, 740, 455号明細書、同第4, 741, 966号明細書、同第4, 751, 175号明細書、同第4, 835, 096号明細書に記載された増感色素が使用できる。

【0137】本発明に使用される有用な増感色素は、例えば、Research Disclosure Item 17643IV-A項（1978年12月p. 23）、同Item 1831X項（1978年8月p. 437）に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に、各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができ、例えば、特開平9-34078号公報、同9-54409号公報、同9-80679号公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0138】本発明の熱現像感光材料において、各種の添加剤は、感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加してもよい。また、本発明の熱現像感光材料には、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いてもよい。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は、R



research Disclosure Item 17029 (1978年6月p. 9~15)に記載されており、これら化合物を好ましく用いることができる。

【0139】本発明の感光材料で用いられる支持体は、現像処理後の画像の変形を防ぐために、プラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、ナイロンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム）が好ましい。支持体の厚みは50~300 $\mu$ m程度が用いられ、好ましくは70~180 $\mu$ mである。また、熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。

【0140】支持体の熱処理とは、フィルムを製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度で、好ましくは、35℃以上高い温度で、更に好ましくは、40℃以上高い温度で加熱することをいう。但し、フィルムの融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0141】本発明に係る支持体を用いるフィルムの製膜方法及びフィルムに対する下引方法には公知の方法を用いることができるが、好ましくは、特開平9-50094号公報の段落〔0030〕~〔0070〕に記載さ\*

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.18
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.30
高沸点有機溶剤 (Oil-2)	0.17
ゼラチン	1.59

【0146】

第2層：中間層

高沸点有機溶剤 (Oil-2)	0.01
ゼラチン	1.27

【0147】

第3層：ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤A	0.15
沃臭化銀乳剤B	0.70
感光色素 (4)	$5.0 \times 10^{-5}$
マゼンタカプラー (M-1)	0.20
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.34
ゼラチン	0.90

【0148】

第4層：第1保護層

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.04 $\mu$ m、沃化銀含有率4.0モル%)	0.30
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.03
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.015
紫外線吸収剤 (UV-4)	0.015
紫外線吸収剤 (UV-5)	0.015
紫外線吸収剤 (UV-6)	0.10
高沸点有機溶剤 (Oil-1)	0.44

\* れた方法を用いることである。

【0142】本発明においては、帯電性を防止するために、金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックング層、感光性層と下引の間の層などに含ませることである。本発明においては、米国特許第5244773号明細書カラム14~20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0143】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0144】以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのグラム数を示す。また、ハロゲン化銀及びコロイド銀は、銀に換算して示し、感光色素はハロゲン化銀1モル当たりのモル数で示した。

実施例1

《感光材料試料101の作製》下引層を設けたセルローストリアセテートフィルム支持体上に、以下の組成を有する各層を塗布形成して感光材料試料101を作製した。

【0145】

高沸点有機溶剤 (O i l - 3)

0. 07

ゼラチン

1. 35

## 【0149】

第5層：第2保護層

アルカリ可溶性マツト剤 (平均粒径  $2\mu\text{m}$ )

0. 15

ポリメチルメタクリレート (平均粒径  $3\mu\text{m}$ )

0. 04

滑り剤 (W A X - 1)

0. 02

ゼラチン

0. 54

【0150】尚、各層には、化合物S u - 1、S u -  
2、S u - 3、S u - 4、粘度調整剤V - 1、硬膜剤H  
- 1、H - 2、安定剤S t - 1、カブリ防止剤A F -  
1、A F - 2、重量平均分子量：10, 000及び重量  
平均分子量：1, 100, 000の2種のA F - 3、染

料A I - 1、A I - 2、A I - 3、化合物F S - 1、F  
S - 2及び防腐剤D I - 1を適宜添加した。

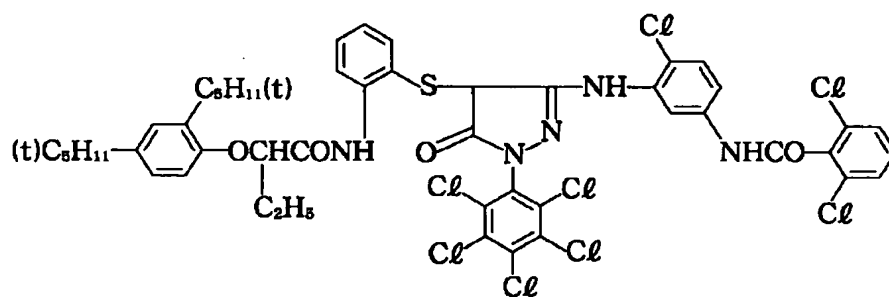
## 【0151】

## 【化23】

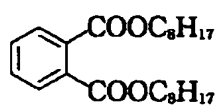
M-1

65

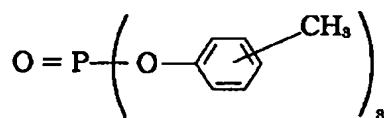
66



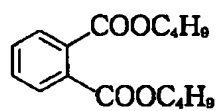
Oil-1



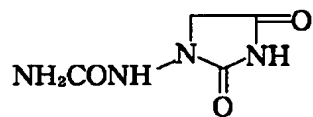
Oil-2



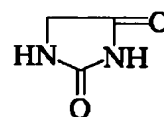
Oil-3



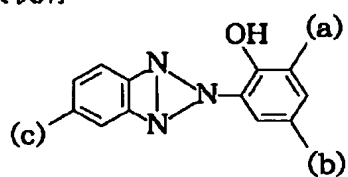
FS-1



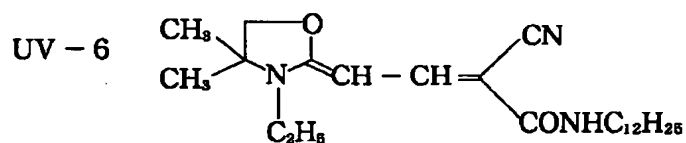
FS-2



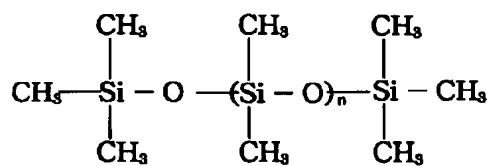
67  
紫外線吸収剤



	(a)	(b)	(c)
UV - 1	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
UV - 2	$-\text{H}$	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
UV - 3	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
UV - 4	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_3$	$-\text{Cl}$
UV - 5	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-(\text{t})\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{Cl}$

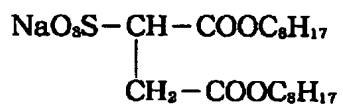


WAX - 1

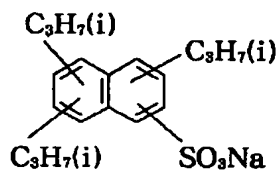


重量平均分子量 MW : 3,000

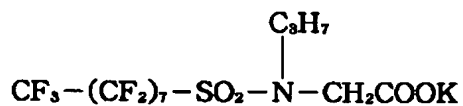
Su-1 69



Su-2



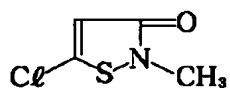
Su-3



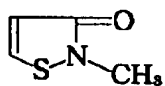
Su-4



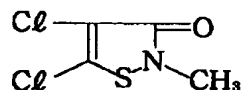
DI-1 (下記3成分の混合物)



(成分A)

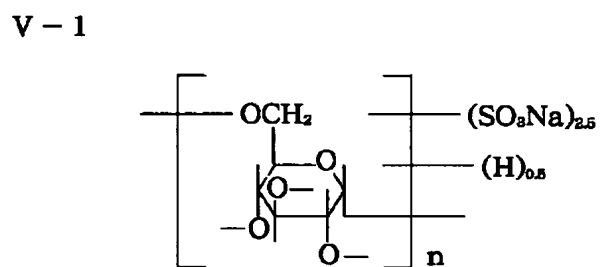
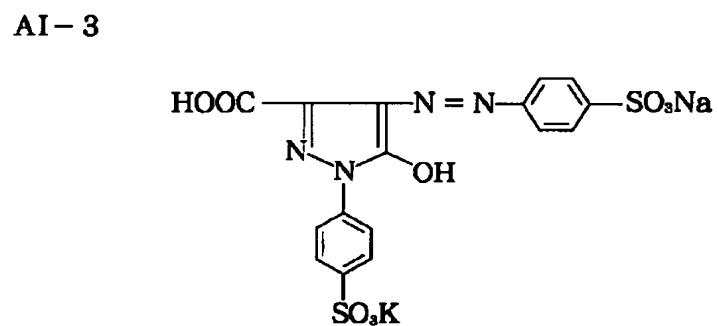
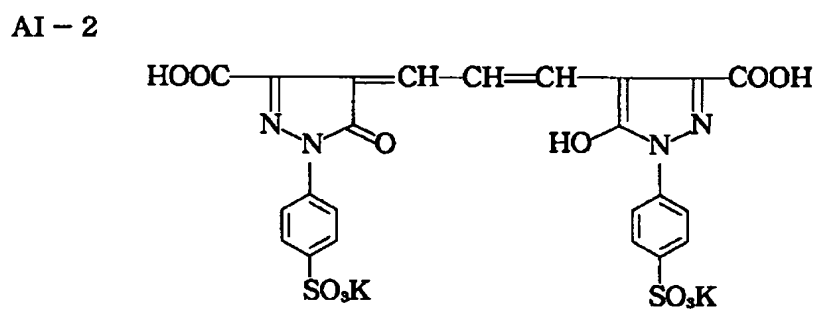
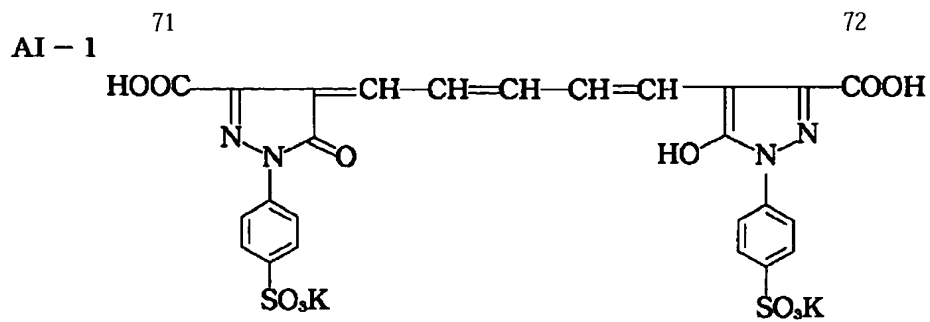


(成分B)



(成分C)

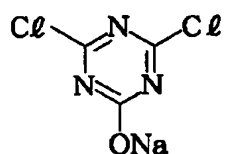
成分A : 成分B : 成分C = 50 : 46 : 4 (モル比)



重量平均分子量 MW : 120,000

H-1

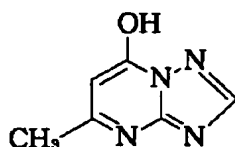
73



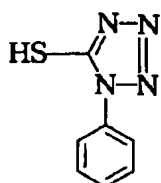
H-2



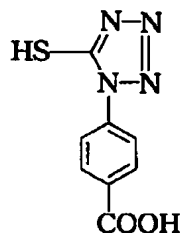
St-1



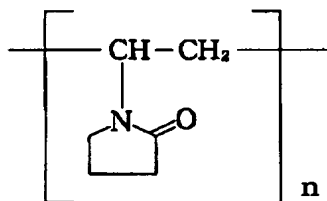
AF-1



AF-2



AF-3



重量平均分子量：10,000

重量平均分子量：100,000

【0156】上記試料に用いた乳剤は、下記の通りである。尚、平均粒径は立方体に換算した粒径で示した。ま\*

\*た、各乳剤は、金、硫黄、セレン増感を最適に施した。

乳剤名	平均 AgI 含有率 (モル%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	晶癖	直径/厚み比
沃臭化銀乳剤 A	6.0	0.60	双晶平板	4.0
沃臭化銀乳剤 B	8.0	0.90	双晶平板	3.0

【0157】《試料106、111、116の作製》試料101の第3層に使用した感光色素(4)を、それぞれ等モルの表1に示す感光色素に代えた以外は試料10

1と全く同様にして試料106、111、116を作製した。

【0158】《試料102～105、試料107～11

0、試料112～115、試料117～120の作製》  
試料101の第3層に使用した感光色素(4)を、  
それぞれ等モルの表1に示す感光色素に代え、さらに、  
第3層に表1に示すように添加剤を $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{mol Ag X}$ 加えた以外は、試料101と全く同様  
にして試料102～105、試料107～110、試料  
112～115、試料117～120を作製した。

【0159】《試料121～125の作製》試料116  
～120の第3層に使用した感光色素に加えて、表2に  
示す感光色素を $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{mol Ag X}$ 加 10  
えた以外は試料116～120とそれぞれ同様にして試  
料121～125を作製した。

【0160】《カラーネガの感度、カブリ及び露光時の  
湿度変化による感度変動の評価》得られた試料101～  
125の各々を135規格に裁断し、各試料に下記の2  
種類の条件下で各々、1/100秒のウェッジ露光(試  
料101～105は青色光、試料106～110は緑色  
光、試料111～115及び121～125は赤色光、  
試料116～120は赤外光を用いた。)を行ないカラ  
ー現像処理(コニカ製CNK-4)した後、乾燥して基 20  
準試料及び変動試験試料を得た。また、未露光試料を、  
カラー現像処理(コニカ製CNK-4)した後、乾燥し  
て未露光の現像済み試料を得た。

条件A: 23℃、55%RH下に露光(基準試料)

条件B: 23℃、90%RH下に露光(変動試験試料)

下記のように感度、カブリ及び露光時の湿度変化によ  
る感度変動の評価を行った。

【0161】《評価方法》

〈カブリ濃度の評価〉コニカ製PD透過型濃度計を用  
い、現像済み試料の未露光部分の緑色光透過濃度を測定  
し、カブリ濃度を求めた。得られた結果を表1、表2に  
示した。

【0162】〈感度の評価〉感度は、カブリ濃度+0.  
15の濃度を与える露光量の逆数で求めた。次いで、試  
料101～105のグループにおいては、試料101の  
感度(S<sub>iA</sub>)を100とする、試料106～110の  
グループにおいては、試料106の感度(S<sub>iA</sub>)を10  
0とする、試料111～115のグループにおいては、  
試料111の感度(S<sub>iA</sub>)を100とする、試料11  
6～120のグループにおいては、試料116の感度(S  
iA)を100とする、試料121～125のグループ  
においては、試料121の感度(S<sub>iA</sub>)を100とする  
相対感度を算出した。得られた結果(相対感度)を表  
1、表2に示した。

【0163】〈露光時の湿度変化による感度変動評価〉  
条件Aで露光された基準試料の感度をS<sub>iA</sub>とし、条件  
Bで露光された変動試験試料の感度をS<sub>cB</sub>として、 $\Delta S_p$   
( $S_{cB} / S_{iA}$ )の値を算出した。 $\Delta S_p$ 値は露  
光時の湿度変化による感度変動の尺度であり、 $\Delta S_p$ 値  
で露光時の湿度変化による感度変動を評価した。得られ  
た結果を表1、表2に示す。 $\Delta S_p$ 値が1に近づくほど  
感度変動が少なく、優れていることを表す。

【0164】

【表1】



試料No.	添加剤	感光色素	カブリ	感度 (SiA)	感度変動 $\Delta Sp$	備考
101	なし	(4)	0.11	100	0.65	比較
102	T-1	(4)	0.15	146	0.84	本発明
103	T-4	(4)	0.16	155	0.87	本発明
104	T-32	(4)	0.13	180	0.96	本発明
105	T-31	(4)	0.14	188	0.98	本発明
106	なし	(7)	0.11	100	0.67	比較
107	T-1	(7)	0.18	163	0.80	本発明
108	T-4	(7)	0.19	168	0.85	本発明
109	T-32	(7)	0.16	209	0.95	本発明
110	T-31	(7)	0.17	215	0.98	本発明
111	なし	(12)	0.12	100	0.58	比較
112	T-1	(12)	0.20	177	0.82	本発明
113	T-4	(12)	0.21	173	0.88	本発明
114	T-32	(12)	0.20	232	0.96	本発明
115	T-31	(12)	0.20	228	0.98	本発明
116	なし	(19)	0.13	100	0.55	比較
117	T-1	(19)	0.24	166	0.77	本発明
118	T-4	(19)	0.23	169	0.82	本発明
119	T-32	(19)	0.21	217	0.84	本発明
120	T-31	(19)	0.20	204	0.91	本発明

【0165】

\* \* 【表2】

試料No.	添加剤	感光色素	カブリ	感度 (SiA)	感度変動 $\Delta Sp$	備考
121	なし	(27)	0.11	100	0.65	比較
122	T-1	(27)	0.20	129	0.81	本発明
123	T-4	(27)	0.21	128	0.86	本発明
124	T-32	(27)	0.18	151	0.90	本発明
125	T-31	(27)	0.17	155	0.95	本発明

【0166】なお、添加剤T-1、T-4、T-32、T-31の $\Delta\Delta H$ をAM1 ハミルトニアンを用いて計算したところ、それぞれ1960、1743、1930、1926 kJ/molであった。

【0167】表1、表2から明らかなように、本発明の添加剤を含有したハロゲン化銀感光材料は、高い相対感度が得られ、露光の際の湿度変化による感度の変動が少なく、良好であった。

【0168】実施例2

[下引済み写真用支持体の作製]

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート(30重量%)、t-ブチルアクリレート(20重量%)、スチレン(25重量%)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(25重量%)の共重合体ラテックス液(固形分30%)

※〈ポリエチレンテレフタレート(PET)下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ175 $\mu$ mの青色着色したPETフィルムの両面に8w/m<sup>2</sup>分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになるように塗設・乾燥させて下引層A-1とし、また、反対側の面に下記帯電防止加工下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになるように塗設・乾燥させて帯電防止加工下引層B-1とした。

※ 【0169】

(C-1)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.6 g
水で1 lに仕上げる。	0.8 g

## 【0170】

## 《帯電防止加工下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート (40重量%)、スチレン (20重量%)、グリシジルアクリレート (40重量%) の共重合体ラテックス液 (固形分30%)

(C-1)	270 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)	0.6 g
水で1 lに仕上げる	0.8 g

【0171】引き続き、下引層A-1及び帯電防止加工下引層B-1の表面に、 $8\text{ w/m}^2$ ・分のコロナ放電を施し、下引層A-1上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1  $\mu\text{m}$ になるように塗設・乾燥し下引層A-2を形成し、帯電防止加工下引層B-1上には下記\*

\* 下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8  $\mu\text{m}$ になるように塗設・乾燥し帯電防止機能をもつ下引上層B-2を形成し、下引済み写真用支持体の作製した。た。

## 【0172】

## 《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン	$0.4\text{ g/m}^2$ になる重量
(C-1)	0.2 g
(C-2)	0.2 g
(C-3)	0.1 g
シリカ粒子 (平均粒径3 $\mu\text{m}$ )	0.1 g
水で1 lに仕上げる	

## 【0173】

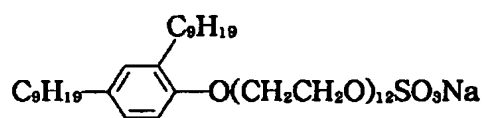
## 《下引上層塗布液b-2》

(C-4)	60 g
(C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%)	80 g
硫酸アンモニウム	0.5 g
(C-6)	12 g
ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)	6 g
水で1 lに仕上げる	

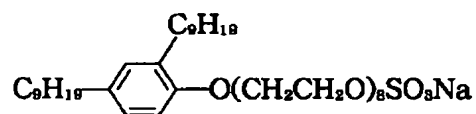
## 【0174】

## 【化28】

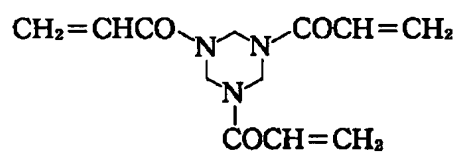
C-1 81



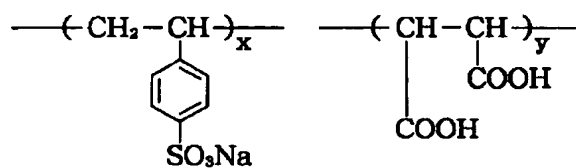
C-2



C-3



C-4

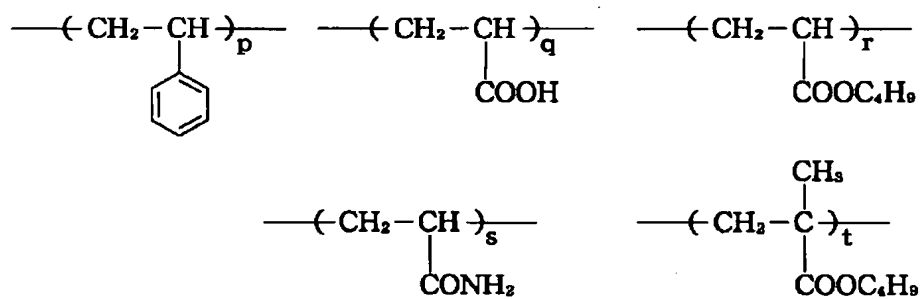


$$\overline{\text{Mn}} = 5000$$

( $\overline{\text{Mn}}$  は数平均分子量)

$$x : y = 75 : 25 \text{ (重量比)}$$

C-5



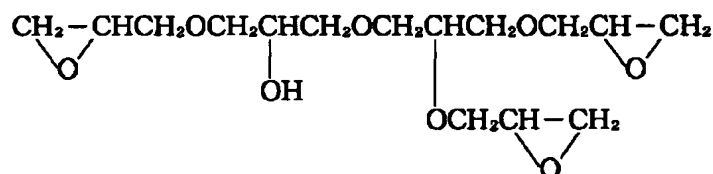
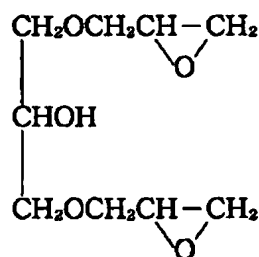
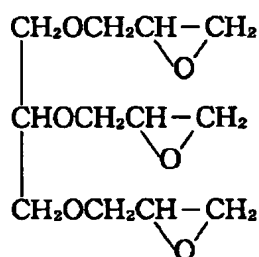
$$p : q : r : s : t = 40 : 5 : 10 : 5 : 40 \text{ (重量比)}$$

【0175】

【化29】

C-6

83



の3種の混合物

【0176】（支持体の熱処理）上記の下引済み写真用支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0177】（ハロゲン化銀乳剤の調製）水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比で臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液、及び、[Ir(NO)Cl<sub>5</sub>]塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル含む水溶液370mlを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した後、pH8.7、pAg6.5にして還元増感を行った。その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、変動係数8%、（100）面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤を得た。

【0178】この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

（ベヘン酸Na溶液の調製）945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸

\* 5.6gを90℃で溶解し、高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に、濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0179】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀乳剤のプレフォーム乳剤の調製）上記のベヘン酸Na溶液に、前記ハロゲン化銀乳剤を15.1g添加し、水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。得られたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0180】（感光性乳剤の調製）得られたプレフォーム乳剤にポリビニルブチラール（平均分子量3000）のメチルエチルケトン溶液（17重量%）544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、280kgf/cm<sup>2</sup>で分散させた。

バック面側塗布：以下の組成のバック層塗布液を、押し出しコーターで上記支持体の下引上層B-2を塗布した側に、ウェット膜厚30μmになるように塗布し、60℃、3分で乾燥した。

【0181】

（バック層塗布液）

セルロースセルロースアセテートブチレート（10%メチルエチルケトン溶液）

15ml/m<sup>2</sup>

染料-B

7mg/m<sup>2</sup>

染料-C

7mg/m<sup>2</sup>

マツト剤：単分散度15%平均粒子サイズ8μm単分散シリカ

30mg/m<sup>2</sup>

C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Na

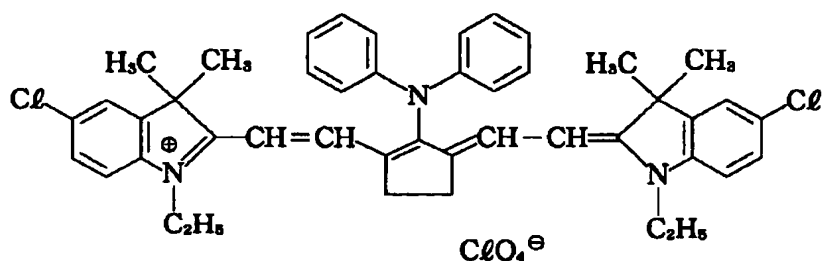
10mg/m<sup>2</sup>

【0182】

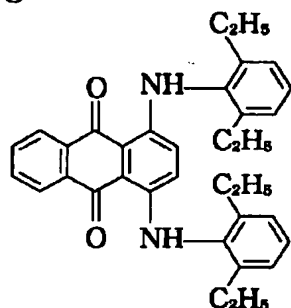
50 【化30】

染料-B

86



染料-C



【0183】感光層面側塗布：上記支持体の下引層A-2を塗布した側に、以下の組成の感光層塗布液と保護層塗布液を、押し出しコーターで毎分20mの速度で重層塗布・乾燥して感光層とその上に形成されて保護層を有する試料201を作成した。その際、感光層塗布液は塗\*

\* 布銀量が2.4g/m<sup>2</sup>になるように調整して塗布した。また、乾燥は、55℃、15分乾燥することによって行った。

【0184】

感光層塗布液：

プレフォーム乳剤	240g
感光色素(20)(0.1%メタノール溶液)	1.7ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド(6%メタノール溶液)	3ml
臭化カルシウム(0.1%メタノール溶液)	1.7ml
カブリ防止剤-2(10%メタノール溶液)	1.2ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸(12%メタノール溶液)	9.2ml
2-メルカプトベンズイミダゾール(1%メタノール溶液)	11ml
トリプロモメチルスルホキノリン(5%メタノール溶液)	17ml
現像剤-1(20%メタノール溶液)	29.5ml
フタラジン	0.6g
4-メチルフタル酸	0.25g
テトラクロロフタル酸	0.2g

【0185】

40

表面保護層塗布液：

アセトン	5ml/m <sup>2</sup>
メチルエチルケトン	21ml/m <sup>2</sup>
セルロースアセテートブチレート	2.3g/m <sup>2</sup>
メタノール	7ml/m <sup>2</sup>
フタラジン	250mg/m <sup>2</sup>
マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ4μm単分散シリカ	70mg/m <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> =CH-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	35mg/m <sup>2</sup>

斑点防止剤



【0186】《試料206の作製》試料201の感光層塗布液における感光色素の0.1%メタノール溶液に代え、感光色素(21)の0.1%メタノール溶液を5.1mlを加えた以外は試料201と全く同様にして試料206を作製した。

【0187】《試料202~205、試料207~210の作製》試料201における感光層塗布液に、表3に記載の添加剤を $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/mol Ag X}$ なるように加えた以外は試料201と全く同様にして試料202~205を作製した。さらに、試料206における感光層塗布液に、表3に記載の添加剤を $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/mol Ag X}$ になるように加えた以外は試料206と全く同様にして試料207~210を作製した。

【0188】《露光及び現像処理》上記で作成した熱現像感光材料をそれぞれ2つに分け、下記の2種類の条件下で各々、810nmの半導体レーザーを有するイメージャーで露光し、その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、110℃で15秒熱現像処理し、基準試料及び変動試験試料を得た。その際、現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。また、未露光試料を、同様にして熱現像処理し、未露光の現像済み試料を\*

$$\begin{aligned} &50 \text{ mg/m}^2 \\ &10 \text{ mg/m}^2 \end{aligned}$$

\* 得た。

条件A: 23℃、50%RH下に露光(基準試料)

条件B: 23℃、90%RH下に露光(変動試験試料)

【0189】《カブリ濃度の評価》現像済み試料の未露光部分の光学濃度を測定し、透過濃度を測定し、カブリ濃度を求めた。得られた結果を表3に示した。

【0190】《感度の評価》感度は、カブリ濃度+1.0の濃度を与える露光量の逆数で求めた。次いで、試料201~205のグループにおいては、試料201の感度(SiA)を100とする、試料206~210のグループにおいては、試料206の感度(SiA)を100とする相対感度を算出した。得られた結果(相対感度)を表3に示した。

【0191】《露光時の湿度変化による感度変動評価》前記条件Aで露光された試料の感度をSiAとし、条件Bで露光された試料の感度をScBとして、 $\Delta Sp (ScB/SiA)$ の値を算出した。 $\Delta Sp$ 値は、露光時の湿度変化による感度変動の尺度である。得られた結果を表3に示した。 $\Delta Sp$ 値が1に近づくほど感度変動が少なく、優れていることを表す。

【0192】

【表3】

試料No.	添加剤	感光色素	カブリ	感度 (SiA)	感度変動 $\Delta Sp$	備考
201	なし	(20)	0.12	100	0.70	比較
202	T-1	(20)	0.19	122	0.88	本発明
203	T-4	(20)	0.20	128	0.92	本発明
204	T-32	(20)	0.18	201	0.94	本発明
205	T-31	(20)	0.19	215	0.95	本発明
206	なし	(21)	0.10	100	0.75	比較
207	T-1	(21)	0.18	148	0.90	本発明
208	T-4	(21)	0.19	145	0.94	本発明
209	T-32	(21)	0.16	228	0.96	本発明
210	T-31	(21)	0.17	233	0.98	本発明

【0193】表3から明らかなように、本発明により得られた熱現像ハロゲン化銀感光材料は、相対感度が高く、露光の際の湿度変化による感度の変動が少なく、良好であった。さらに、感光色素を増量した系(試料206~210)で効果が上がることが分かった。

【0194】実施例3

《ハロゲン化銀乳剤粒子の調製》水700mlにフタル化ゼラチン21gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムとヨウ化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg

7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。次いで、硝酸銀5.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを $9 \mu\text{mol/L}$ 、臭化カリウムを $1 \text{ mol/L}$ の割合で含む水溶液476mlをpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分かけて添加した。その後、pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9p、Ag8.0に調整した。得られたハロゲン化銀乳剤粒子は、コアのヨウ化銀含有量8モル%、平均ヨウ化銀含有量2モル%、粒子サイズ0.07 $\mu\text{m}$ 、投影面積直径の変動

係数9%、(100)面比率85%の立方体粒子であった。

【0195】得られたハロゲン化銀粒子の温度を60℃に昇温して、銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウムを85μモル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレンドを11μモル、テルル化合物1を2μモル、塩化金酸を3.3μモル、チオシアン酸を230μモル添加し、120分間熟成した。その後、温度を50℃に変更し、感光色素(17)をハロゲン化銀1モルに対して $6 \times 10^{-4}$ モル、更に、ヨウ化カリウムを銀に対して3.5モル%添加して30分間攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を終了した。

【0196】《有機酸銀塩微結晶分散物の調製》ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、水500mlを温度90℃で15分間攪拌し、1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液187mlを15分間かけて添加し、1mol/Lの硝酸水溶液60mlを添加し、50℃に降温した。次いで、1mol/Lの硝酸銀水溶液124mlを2分かけて添加し、そのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形物をろ別し、ろ水の伝導度が30μS/cmになるまで固形物を水洗した。

【0197】得られた固形物は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150mlを添加し、よく混合してスラリーとした。平均粒径0.5mmのジルコニアビーズ840gをスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス(株)製)にて5\*

ラックスター3307B(大日本インキ化学工業(株)製；SBRラテックス)  
430g  
1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン  
98g  
色調剤固体微粒子分散物1  
9.2g  
色調剤固体微粒子分散物2  
7g  
一般式[1]～[3]で表される化合物  
15.2mモル  
銅フタロシアニン(β型)(イラジェーション防止染料)

露光波長の吸光度が0.3になる量

なお、ラックスター3307Bはスチレン-ブタジエン系コポリマーのラテックスであり、分散粒子の平均粒径は0.1～0.15μm程度である。また、25℃、60%RHでのポリマーの平衡含水率は0.6重量%である。ここで用いた一般式[1]～[3]で表される化合物は表4に示すとおりである。

【0201】《乳剤面保護層塗布液の調製》イナートゼラチン10gに対し、界面活性剤Aを0.26g、界面活性剤Bを0.09g、シリカ微粒子(平均粒径サイズ2.5μm)0.9g、1, 2-(ビスビニルスルホニルアセトアミド)エタン0.3g、水64gを添加、分散して表面保護層塗布液とした。

\* 時間分散し、電子顕微鏡観察により平均短径0.05μm、平均長径0.9μm、投影面積変動係数35%の針状粒子である有機酸銀塩の微結晶分散物の調製を終了した。

【0198】《色調剤固体微粒子分散物1の調製》4-メチルフタル酸2.9g、フタラジン2.1gに対し、ヒドロキシプロピルセルロース2gと水93gを添加してよく攪拌して10時間放置した。その後、平均粒径0.5mmのジルコニア製ビーズを168g用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、有機酸銀塩微結晶分散物の調製に用いた分散機と同じ分散機で10時間分散して4-メチルフタル酸、フタラジンの固体微粒子分散物1を得た。固体微粒子の粒径は70重量%が1.0μm以下であった。

【0199】《色調剤固体微粒子分散物2の調製》4-メチルフタル酸2.4g、フタラジン1.8g、テトラクロロフタル酸0.8gに対し、ヒドロキシプロピルセルロース2gと水93gを添加してよく攪拌して10時間放置した。その後、平均粒径0.5mmのジルコニア製ビーズを168g用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、色調剤固体微粒子分散物1の調製に用いた分散機と同じ分散機で10時間分散して4-メチルフタル酸、フタラジン、テトラクロロフタル酸の固体微粒子分散物2を得た。固体微粒子の粒径は70重量%が1.0μm以下であった。

【0200】《乳剤塗布液の調製》先に調製した有機酸銀塩微結晶分散物(銀1モル相当)に対し、有機酸銀塩の10モル%のハロゲン化銀粒子及び下記の量の各薬品を攪拌しながら添加した。

露光波長の吸光度が0.3になる量

【0202】《発色剤分散物の調製》酢酸エチル35gに対し、化合物1、2をそれぞれ2.5g、7.5g添加し、攪拌、溶解させた。その液に別途調製したポリビニルアルコール10重量%水溶液50gを添加し、5分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを揮発、脱溶媒し、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製した。

【0203】《バック面塗布液の調製》ポリビニルアルコール30gに対し、先に調製した発色剤分散物50g、化合物3を20g、水250gおよびシルデックスH121(洞海化学社製真球シリカ、平均サイズ12μm)1.8gを添加してバック面塗布液とした。

【0204】《塗布試料の作成》上記のように調製した乳剤塗布液を、青色染料で色味付けした175 $\mu$ mポリエチレンテレフタレート支持体上に銀量が1.9g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後、乳剤塗布層上に乳剤面保護層塗布液をゼラチンの塗布量が1.8g/mとなるように塗布した。乾燥後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を660nmの光学濃度が0.7となるように塗布して試料301～305を作成した。上記調製に用いた化合物の構造式を以下に示す。

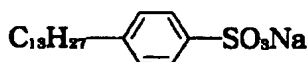
【0205】

【化3.1】

#### 界面活性剤 A



#### 界面活性剤 B



【0206】試料301～305を用いて以下のような評価を行った。

\*

\*《写真性能評価》上記で作成した熱現像感光材料をそれぞれ2つに分け、下記の2種類の条件下で各々、780nmのレーザーダイオードを垂直面より13度傾いたビームで露光し、その後、ヒートドラムを用いて110℃で20秒間熱現像処理し、基準試料及び変動試験試料を得た。また、未露光試料を、同様にして熱現像処理し、未露光の現像済み試料を得た。

条件A：23℃、50%RH下に露光（基準試料）

条件B：23℃、90%RH下に露光（変動試験試料）

10 〈カブリ濃度の評価〉現像済み試料の未露光部分の光学濃度を測定し、透過濃度を測定し、カブリ濃度を求めた。得られた結果を表4に示した。

〈感度の評価〉感度は、カブリ濃度+0.3の濃度を与える露光量の逆数で求めた。次いで、試料301の感度を100とする相対感度を算出した。得られた結果（相対感度）を表4に示した。

【0207】《露光時の湿度変化による感度変動評価》

条件Aで露光された基準試料の感度をSiAとし、条件Bで露光された変動試験試料の感度をSCBとして、 $\Delta Sp$  ( $SCB/SiA$ )の値を算出した。 $\Delta Sp$ 値は、露光時の湿度変化による感度変動の尺度である。得られた結果を表4に示した。

【0208】

【表4】

試料No.	添加剤	感光色素	カブリ	感度 (SiA)	感度変動 $\Delta Sp$	備考
301	なし	(17)	0.11	100	0.74	比較
302	T-1	(17)	0.18	125	0.89	本発明
303	T-4	(17)	0.19	128	0.92	本発明
304	T-32	(17)	0.17	170	0.95	本発明
305	T-31	(17)	0.18	173	0.98	本発明

【0209】表4の結果より、本発明の試料は比較例に較べ感度が高く、また、露光時の条件に違いによる感度変動も小さく良好であることがわかる。

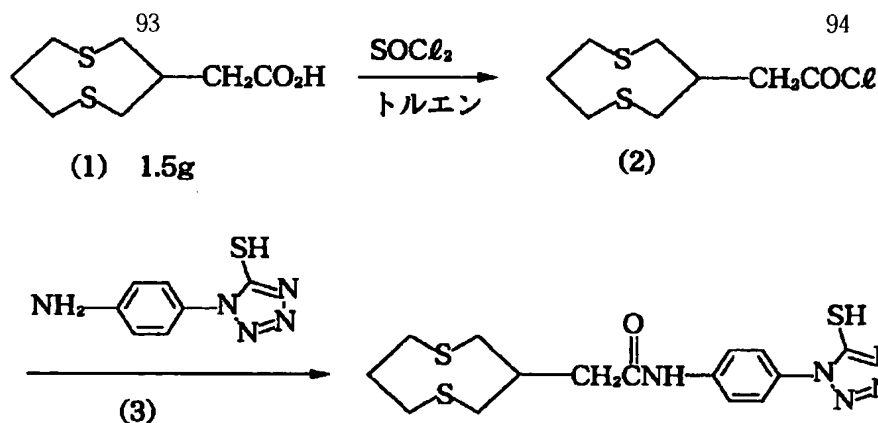
【0210】実施例4

例示化合物T-31を下記のスキームに従って合成した。

【0211】

【化3.2】





## T-31

化合物(1) 1.5gをトルエン150mlに添加し、懸濁のままチオニルクロライド0.6ml、ジメチルホルムアミド1滴を滴下し、100℃で4時間加熱還流した。反応溶液の溶媒を減圧留去すると化合物(2)が1.5g得られた。化合物(2)を酢酸エチル150mlに溶解し、化合物(3)が1.4g、 $K_2CO_3$ が1.20g溶解している水溶液を5ml添加し、室温で1時間攪拌した。反応溶液の溶媒を減圧留去し、アセトニトリ\*

\*ルで再結晶すると、例示化合物(T-31)が1.1g得られた。(収率82%) 同定は、MASS、NMRスペクトルで行い、例示化合物(T-31)であることを確認した。

## 【0212】

【発明の効果】本発明により、露光時の安定性に優れ、高い感度及び低いカブリを有するハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀感光材料を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 07 D 339/00		C 07 D 339/00	4 C 07 1
339/04		339/04	4 H 00 6
339/08		339/08	
343/00		343/00	
345/00		345/00	
409/12		409/12	
409/14		409/14	
417/14		417/14	
487/04	1 4 6	487/04	1 4 6
495/04	1 0 2	495/04	1 0 2
517/08		517/08	
G 03 C 1/09		G 03 C 1/09	
1/12		1/12	
1/498	5 0 3	1/498	5 0 3

F ターム(参考) 2H023 CA04 CA07 CA08 CA10  
2H123 AB00 AB03 AB04 AB05 AB23  
AB28 BB00 BB23 BB24 CB00  
CB03  
4C023 MA07 PA08  
4C050 AA01 BB06 CC08 EE04 FF02  
GG03 HH03  
4C063 CC62 CC97 DD04 DD29 DD52  
DD62 EE05  
4C071 AA02 AA07 BB01 BB06 CC23  
EE08 FF26 HH17 JJ04 LL05  
4H006 AA01 AB76 TA04 TB14 TB72